Chap I : Modèle atomique :

- J.J. Thomson (1856 - 1940)
- Rutherford (1871 - 1937)
- Niels Bohr (1885 - 1962).

	Nucléon		électron
	Neutron	Proton	
Masse m	$1,613.10^{-27}$	$1,613.10^{-27}$	$9,109.10^{-31}$
charge c	0	$+1,6.10^{-19}$	-

Bohr : Les électrons se déplacent sur une orbite circulaire (couche électronique) bien définie, et ne va pas se poser sur le noyau

→ Caractéristique de l'atome :

Symbole atomique ${}^{A}_{Z}X$

- X : l'élément chimique
- Z : Numéro atomique de charge.
- A : Nombre total des nucléons " Protons + Neutron"

Masse d'un atome.

$M(\text{atome}) = M(\text{noyau}) + M(\text{électrons})$

$= (\sum m_p + N m_n) + Z m_e.$

• Masse des électrons est 2000 fois plus faible que celle du noyau.

▸ Isotopes : même nombre d'électrons et de protons, mais qui différent par leurs neutrons.

- Propriétés chimiques identiques (dépend du nombre + configuration de électrons)
- Propriétés nucléaires indifférente. (radioactif ou stable)

▸ Abondance naturelle :

Pourcentage en masse de chacun des isotopes dans le mélange naturel d'un élément.

▸ Défaut de masse, La masse du noyau est moins élevée que la masse de ses constituants,

Masse du noyau < Somme des masses des nucléons

La différence s'appelle . Le défaut de masse du noyau.

$\Delta m = (Z m_p + N m_n) - M_{noyau}$ = défaut de masse.

▸ Energie de liaison.

- Défaut de masse d'un noyau est équivalent à l'énèrgie de liaison

$\Delta E = \Delta m . c^2$

→ L'énergie de liaison est l'énèrgie qu'il faut fournir pour le dissocier de ses nucléons qui s'attirent.

▸ Unité de masse.

→ Masse.

L'unité de masse "uma" à la valeur numérique représentée par $\frac{1}{12}$ de la masse du carbone 12 et la dimension de la masse.

$1 u.m.a = 1,66 \times 10^{-27}$ Kg

→ Energie.

L'électron-volt (eV) est une unité de mesure de l'énèrgie.

$1 eV = 1,602176565 \times 10^{-19}$ Joule

→ Distance.

de nanomètre (nm) et Angstroms (Å) sont les unité de mesure à l'echelle atomique.

$1 nm = 10^{-9} m = 10 Å$

$1 Å = 10^{-10} = 0,1 nm.$

→ Quantité de matière.

la mole at la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbones

Chap II : Configuration Electronique des atomes.

La manière dont sont réparties les électrons autour du noyau permet d'attribuer à chaque électron de l'atome une place autour du noyau.

couches K : $n = 1$
L : $n = 2$
M : $n = 3$
N : $n = 4$

I- Analyse du spectre de l'atome d'hydrogène.

▸ Les atomes de l'hydrogène gazeux excité par un champ électrique intense emettent un rayonnement discontinu et constitué de séries de raies

- spectre d'émission (lié à l'atome)
- spectre d'absorption (constitué de raie en creux à l'intérieur).

▸ Formule empirique de Bohr et Ritz.

Calculer les longueurs d'ondes à partir de,

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$ n et m, entiers.

- m : nombre d'entier > 2.
- σ : nombre d'onde.
- λ : longueur d'onde.
- R_H : Constante de Rydberg $R_H = 109677,5\ cm^{-1}$

▸ Echange d'énergie entre lumière et matière.

→ Théorie de Planck.

Les échangent d'énergie entre la matière et le rayonnement étaient quantifiés et se font en absorbant ou en émettant des quantités d'énergie

$$|\Delta E| = n . R . \nu$$

n. nombre entier

R. constante de Planck. $R = 6,63 \times 10^{-34}\ J.s$

ν. Fréquence de la radiation lumineuse, Hz ; $\nu = \frac{c}{\lambda}$

Rν. Quantité d'énergie élémentaire, quantum d'énergie

→ Théorie d'Einstein.

Le rayonnement monochromatique de fréquence ν, était constitué, était constitué de grains d'énergie, appelés photons d'énergie E = hν.

* La lumière est transporté par une particule, le photon, de masse nulle et d'énergie hν.

→ Théorie de Planck-Einstein.

Révolution scientifique et fondement de la mécanique quantique.

→ Modèle de Bohr.

Postulats pour : - Spectre discontinue de l'atome.

- Perte continuelle de l'énérgie de l'électron.

* Postulats de Bohr.

- Postulat mécanique.

+ L'électron se déplace sur des orbites circulaires, de rayon bien déterminé.

+ Chaque orbite circulaire à une énérgie bien définie et quantifié.

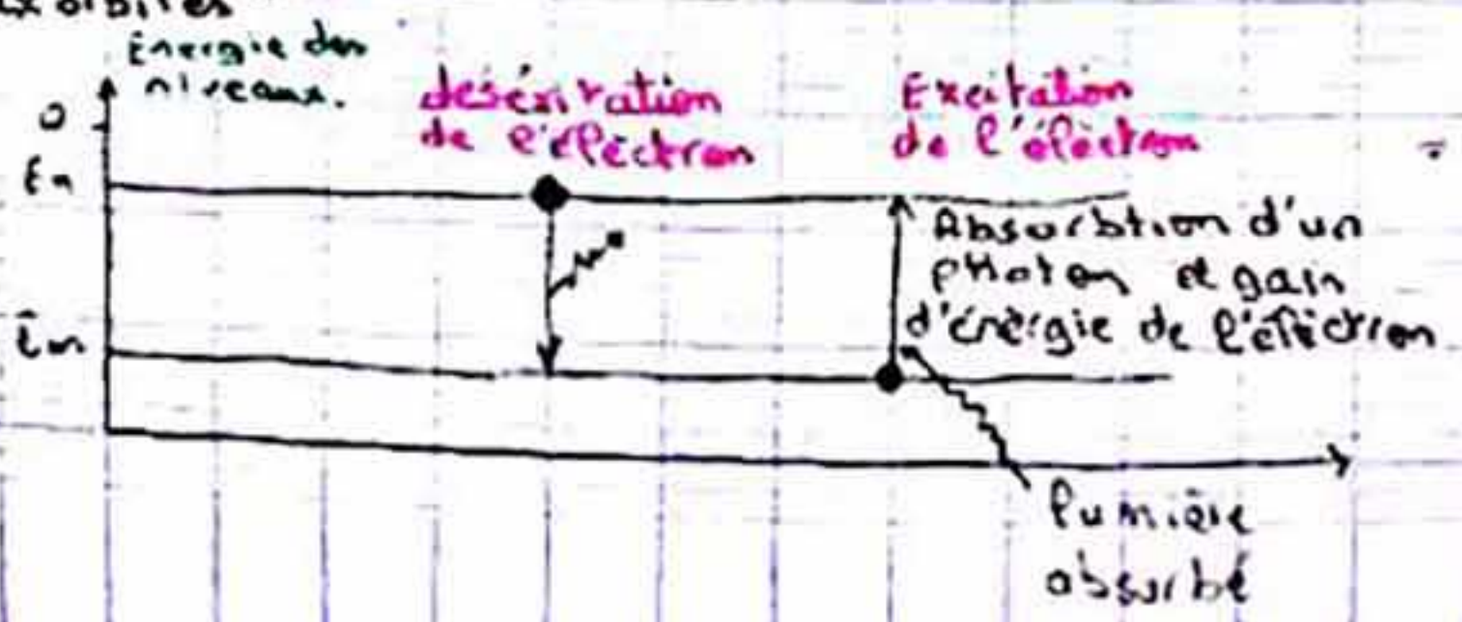
+ L'électron ne rayonne pas lors de son mouvement sur une orbite et son énérgie reste constante.

- Postulat optique.

L'électron émet ou absorbe un photon d'énérgie hν, lorsqu'il passe d'une orbite stationnaire à une autre.

$$\Delta E = |E_n - E_m| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{hc}{h\nu}$$

↑ "écart électronique entre deux orbites"



- Postulat : ... cinétique.

+ Les états du mouvement permis à l'électron sont ceux pour lesquels le moment cinétique est un multiple entier de $\frac{R}{2\pi}$.

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v} = n \cdot \frac{R}{2\pi}.$$

→ Le moment cinétique est quantifié

→ n : nombre quantique principal

△ Bohr a pu calculé le rayon et l'énergie de l'atome d'hydrogène

* Application à l'atome d'hydrogène :

- Il existe un unique électron qui suit le mouvement planétaire autour du noyau. Il est soumis qu'à la force électrostatique.

⊛ La force centripète compense la force électrostatique attractive.

$$\vec{F_e} + \vec{F_{cent}} = 0$$

C (coulomb) ⊛ électrostatique.

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow \boxed{v^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m.r}}$$

→ Quantification du moment cinétique,

$$mvr = n\frac{R}{2\pi}$$

$$v^2 = \frac{n^2.R^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mr} \Rightarrow r = n^2 . \frac{R^2\varepsilon_0}{\pi m e^2}$$

⚠ →

→ Rayon des orbites stationnaires,

$$r_n = n^2 . \frac{\varepsilon R^2}{\pi m e^2}$$

→ Vitesse de l'électron sur chaque orbite stationnaire,

$$v_n = \frac{1}{n} . \frac{e^2}{2\varepsilon_0 R}$$

* Calcul de l'énergie totale,

Energie totale = Somme des énergies cinétiques et potentielles

$$E_T = E_c + E_p.$$

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{}$$

$$E_p \text{ (électrostatique)} = \frac{-e^2 8\pi\varepsilon_0 r}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Calcul de l'énergie totale.

L'énergie totale d'un système est égale à la somme des énergies cinétique et potentielle (ici électrostatique)

$$E_T = E_c + E_p$$

$$E_c = \frac{mV^2}{2} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_p : E_{électrostatique} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_r = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

On remplace "r" par son expression, on obtient :

$$E_T = E_n = -\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \times \frac{1}{n^2}$$

Energie E_n est quantifiée

Energie de l'orbite stationnaire n.

- Application à l'atome d'hydrogène

$n = 1$ $r_1 = 0,53\ Å = a_0$ → rayon de Bohr.

$V_1 = 2,12 \cdot 10^6\ m.s^{-1}$

$E_1 = -13,6\ eV$, Energie fondamentale.

$n \neq 1$ $r_n = 0,53\ n^2\ (Å)$.

$V_n = 2,19 \times 10^6 \times \frac{1}{n}\ m.s^{-1}$

$E_n = -13,6 \times \frac{1}{n^2}\ eV$

} Ces grandeurs sont quantifiées.

Ces valeurs forment une suite discontinue.

$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}\ Kg$

$e = 1,60 \cdot 10^{-19}\ C$

$h = 6,62 \times 10^{-34}\ J.s$

ε_0 : permittivité du vide

n → nombre quantique.

Le nombre n désigne les couches électroniques représentées par des lettres, suivant l'alphabet de façon croissante à partir de la lettre K.

- 3,39
- 1,51
- 0,85
- 6,54
- 0,38
0

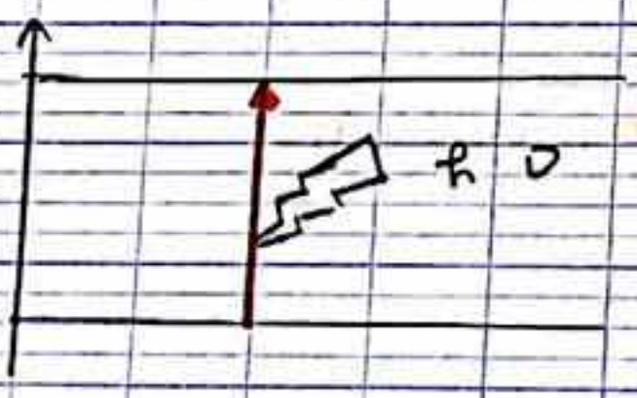
N (niveau d'énèrgie)	1	2	3	4	5	6	7
Couche électronique.	K	L	H	N	O	P	Q

$$\hookrightarrow E_T = E_n = -\frac{m e^4}{8 \hbar^2 \varepsilon_0^2} \times \frac{1}{n^2} \qquad r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2}$$

- Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène

Bohr a expliqué les raies observées (Série de Balmer) en appliquant le deuxième postulat. Le passage de l'électron d'une orbite à une autre, donc, d'un niveau d'énèrgie à un autre, se fait par l'émission d'un photon ($h\nu$)

$$E_{n2} - E_{n1} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{m e^4}{8 h^2 \varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



cette formule est analogue à celle de Ritz.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m e^4}{8 h^3 c \varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H^{th} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_H^{th} = \frac{m e^4}{8 h^3 c \varepsilon_0^2} \approx R_H^{exp}$$

On a un bon accord entre la théorie et l'expérience.

- Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène

Bohr a pu trouver les valeurs des différentes séries de Lyman expérimentales.

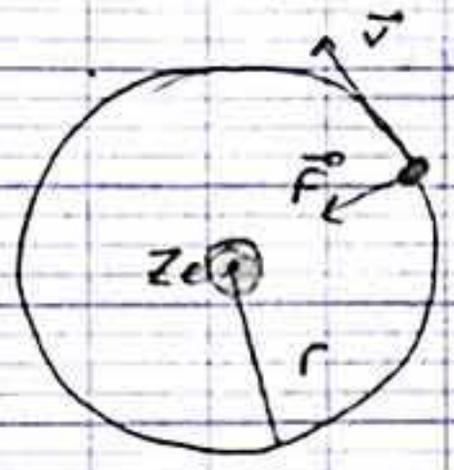
à laquelle il s'intéresse à la 1ère couche et celle de Balmer pour $n = 2$

- Application aux hydrogénoïdes,

des hydrogénoïdes sont des atomes possédant, comme l'atome d'hydrogène, un seul électron. Exp : H, He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, ...

Le noyau des hydrogénoïdes contient Z protons.

L'énergie, la vitesse et le rayon des orbites des hydrogénoïdes se déduisent de ceux de l'atome d'hydrogène en remplaçant e par Ze (charge du noyau).



$$r_n = \frac{R^2 \varepsilon_0 n^2}{\pi m e^2 Z} \qquad E_n = \frac{-me^4}{4R^2\varepsilon_0^2} \times \frac{Z^2}{2n^2}$$

$$V_n = \frac{1}{n} \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 R}$$

Les fréquences des séries observées dans le spectre des hydrogénoïdes sont données par :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

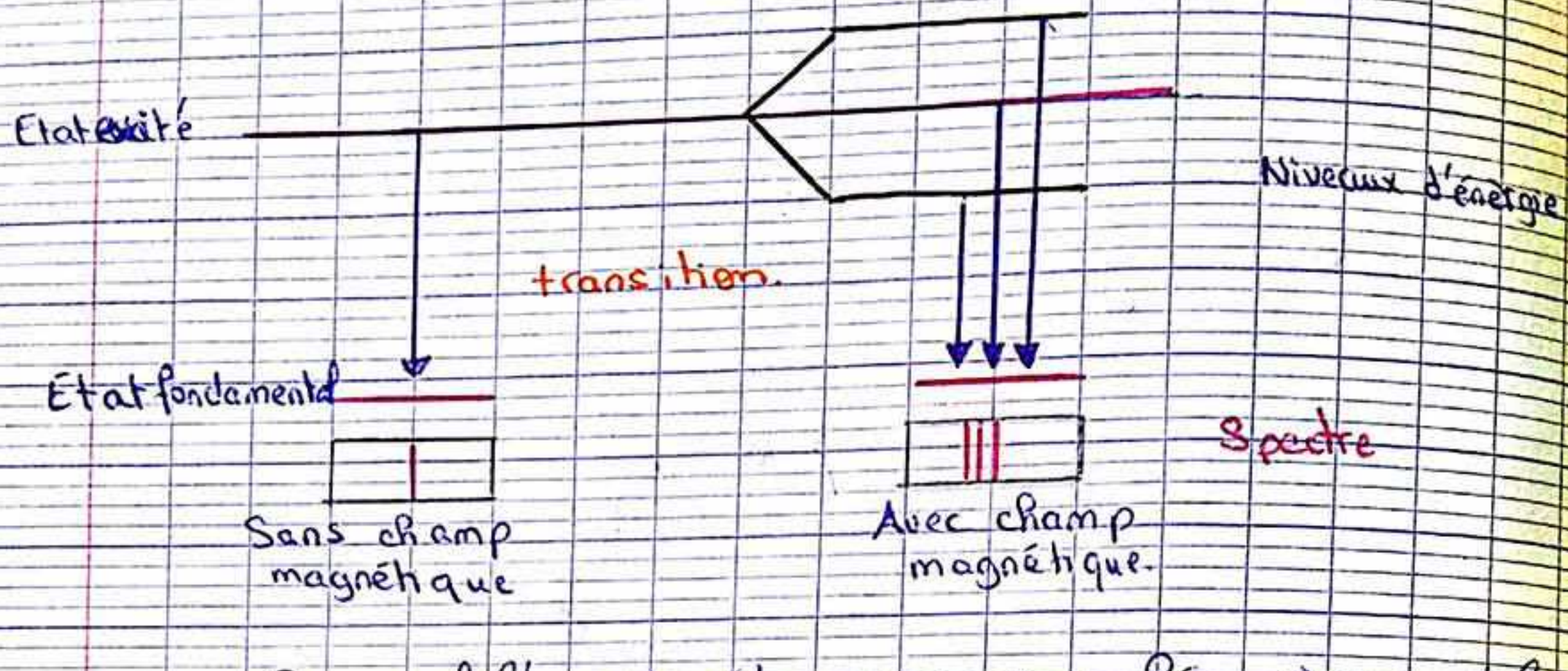
- Insuffisances du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr a été la première essai de description de la structure de l'atome. Bien vite cependant des difficultés sont apparues exigeant une théorie plus évoluée.

Parmi ces difficultés, on relèvera principalement :

- le modèle atomique de Bohr ne parvient à justifier que le spectre d'émission des systèmes monoélectronique, en l'occurrence, les hydrogénoïdes : He^+, Li^{2+}, Be^{3+} ... etc.
- Bohr ne considère que des orbites circulaires définies par un nombre quantique n.

Le modèle de Bohr ne peut expliquer le fait que lorsqu'on place l'atome d'hydrogène dans un champ électrique ou magnétique, on observe des déplacements, ou même des nouvelles raies, non prévisibles (effets STARK et ZEEMAN).



Sommerfeld interpréta ce nouveau phénomène en définissant pour chaque valeur de n, un ensemble d'orbites elliptiques; il introduisit ainsi, pour repérer l'état énergétique de l'électron dans l'atome, des nombres quantiques supplémentaires, l et m.

A apprendre
- Le nombre quantique principal. $n > 0$
- le nombre quantique secondaire (ou azimutal) : $0 \leq l \leq n-1$
- le nombre quantique tertiaire (ou magnétique). $-l \leq m \leq +l$

La théorie de Bohr, même complétée par celle de Sommerfeld, ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes lourds.

Ce modèle sera abandonné dans les année 1925 avec l'évènement de la théorie quantique.

Modèle quantique de l'atome.

Au début du 20ème siècle, il y eut un bouleversement dans le monde scientifique. On développa deux théories fondamentales, la théorie de la relativité et la mécanique quantique, qui complétèrent la physique classique.

Le monde atomique beaucoup trop petit pour la physique classique de Newton et Maxwell.

Postulat de Broglie :

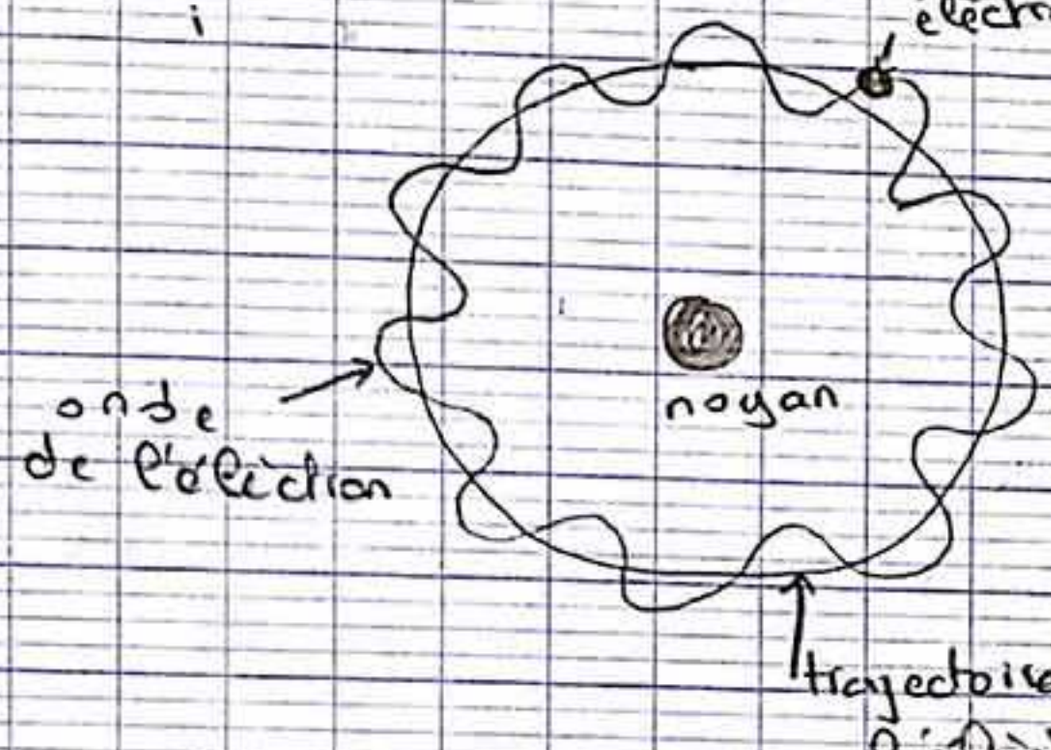
Louis de Broglie à généralisé, en 1924, la dualité onde corpuscule de la matière. A toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse V est associée

une onde de longueur d'onde λ,

$$\lambda = \frac{R}{mv} = \frac{R}{P}$$

R: constante de Planck.

m.v → quantité de mouvement



De Broglie reçut en 1929 le prix Nobel en physique pour ses travaux.

- Principe d'incertitude d'Heisenberg.

Principe d'incertitude d'Einsenberg (1927) est l'une des conséquences de la dualité onde - corpuscule. Ce principe stipule qu'il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule de masse très faible.

Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x . \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Δx → incertitude sur la position

$\Delta p_x = m \Delta v$: Incertitude sur la quantité de mouvement.

- Abondant de la notion de trajectoire de l'électron.
- Introduction de la notion de probabilité de présence de l'électron dans un volume dv autour du noyau.
- Détermination de la fonction d'onde associer à la particule.

L'allemand Werner Heisenberg a reçu le prix Nobel de physique 1932.

Exemple d'application.

Appliquez le principe d'Heisenberg aux deux systèmes suivants :

1- Un électron se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 A$).

Calculer ΔV.

2- Une bille de masse 10g se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 \mu m$) Calculer ΔV. Commentez.

- Pour l'électron.

$\Delta V \geq 1,16 \times 10^6 \ m.s^{-1}$

- Pour la bille.

$\Delta V \geq 1,05 \times 10^{-26} \ m.s^{-1}$. Cette incertitude est trop faible (non mesurable).

A l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse (ΔV) est très importante,

A l'échelle de la bille, l'incertitude est trop faible,

- Fonction d'onde et Equation de Schrödinger.

En mécanique quantique on décrit un électron se trouvant au point $M(x, y, z)$ à l'instant t par une fonction complexe $\Psi(x, y, z, t)$ appelé fonction d'onde décrivant totalement le comportement de l'électron et solution de l'équation de schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi$$

E : Energie totale du système.

H : Opérateur Hamiltonien, $H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \times \Delta + V$

Δ : Opérateur Laplacien $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

V : Energie potentielle.

Ψ est une fonction purement mathématique.

Ψ n'a pas de signification physique, mais, en revanche son carré, Ψ^2, intégré sur tout l'espace, représente la probalité de présence des électrons d'un atome ayant une énèrgie E donnée

$$\Psi^2 . dV = dP.$$

Orbitales atomiques :

En mécanique quantique, le comportement de l'électron est entièrement décrit par la fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ solution de l'équation de schrödinger.

Cette fonction est également appelée orbitale atomique (OA).

L'orbitale atomique représente un volume à l'intérieur duquel la probabilité de trouver l'électron est d'environ 95%.

Nombres quantiques (n, l, m, s).

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire :

→ Son énèrgie

→ ses mouvements autour du noyau

→ la forme de l'orbitale

est défini par 4 paramètres appelés nombres quantiques, dont les valeurs sont liées les unes aux autres.

1- Le nombre quantique principal n.

c'est un entier naturel, non nul. Il peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, etc...

Il quantifie l'énèrgie de l'électron,

Il définit une couche électronique ou un niveau d'énèrgie.

$n = 1$; couche K ; $n = 2$: couche L ; $n = 3$; couche M, etc...

le nombre maximum d'électrons que peut contenir une couche n est $2n^2$.

2- Le nombre l, nombre quantique secondaire

l caractérise "la forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous niveau d'énergie, avec $0 \leq l \leq n-1$ l donne la forme générale de l'OA.

valeur de l	0	1	2	3
Symbole de la sous couche.	s	p	d	f.

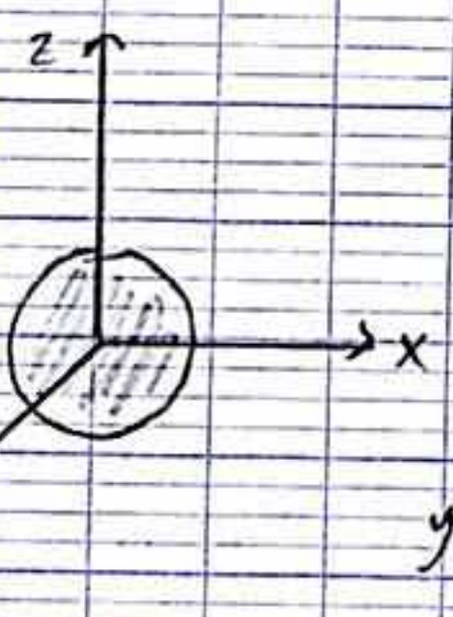
Ainsi : $n = 1$, $l = 0$, il existe donc une seule sous-couches

$n = 2$, $l = 0$ et $l = 1$ } Il existe donc 2 sous couches s et p.

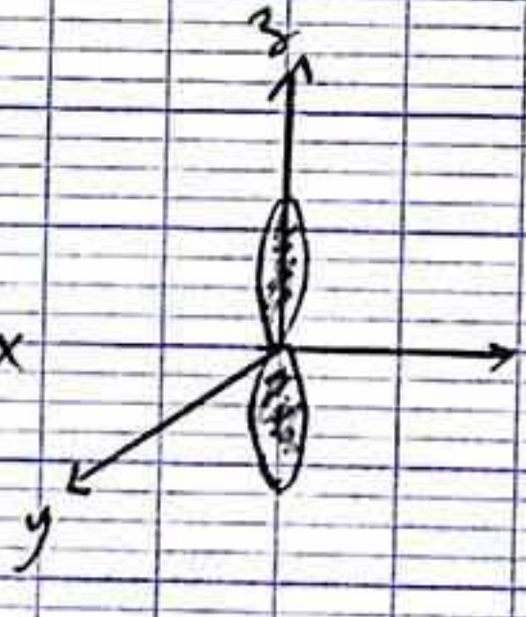
$n = 3$, $l = 0, 1$ et 2, il existe donc 3 sous couches s, p et d

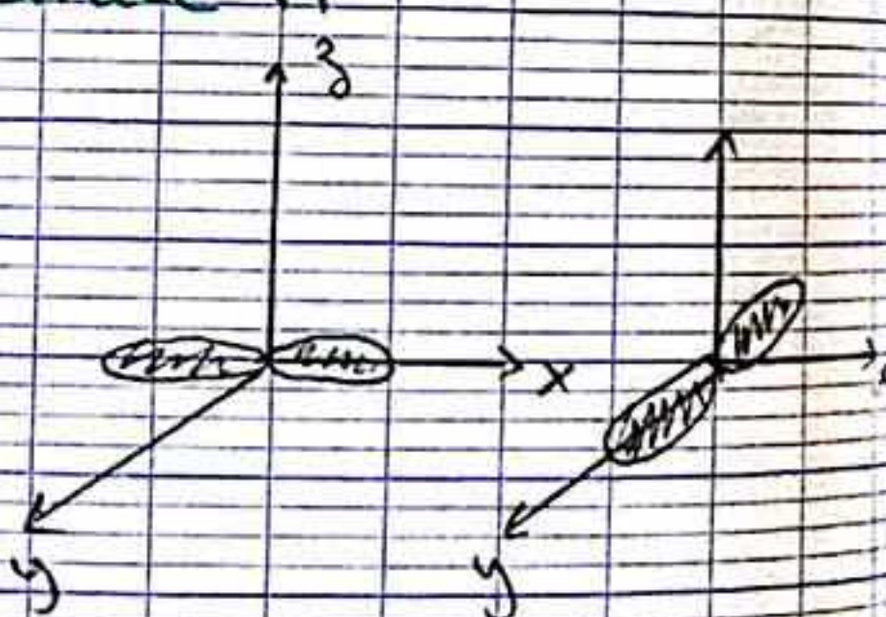
Symétrie d'OA:

Orbitales s.

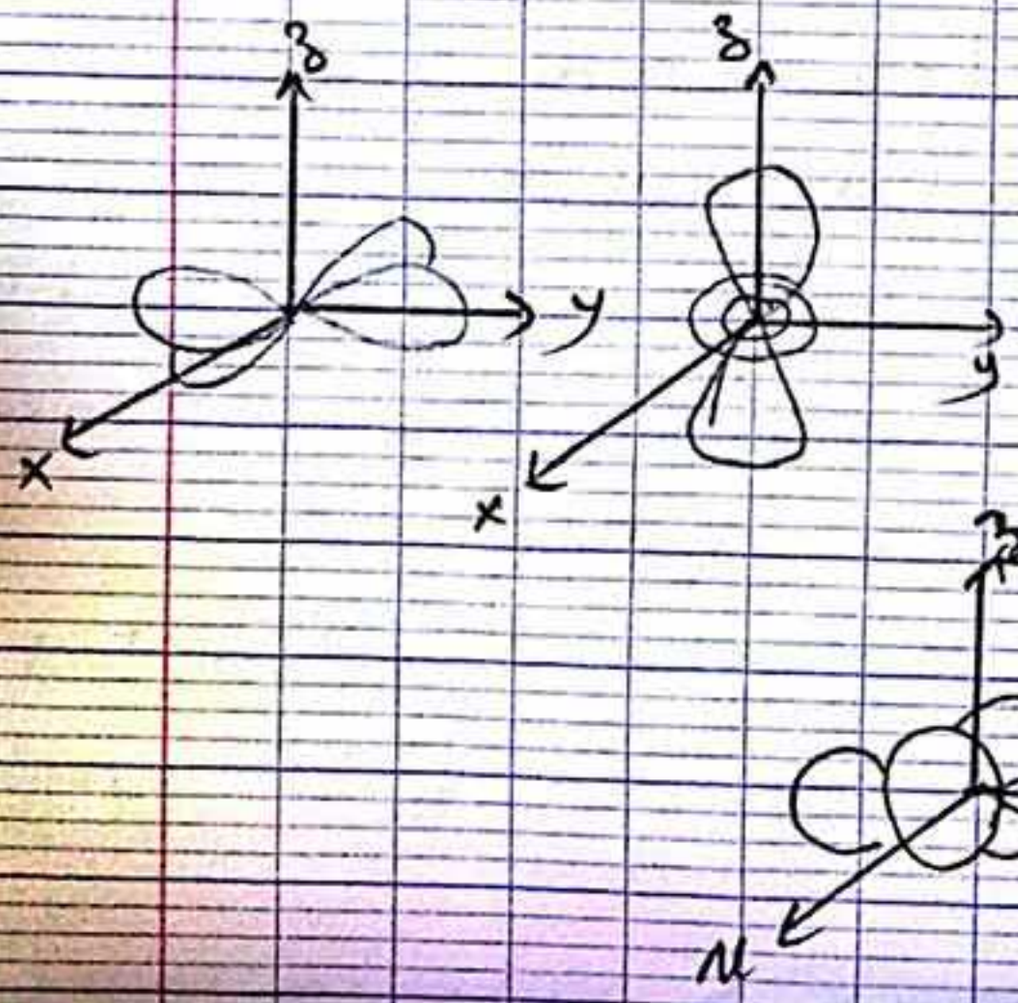


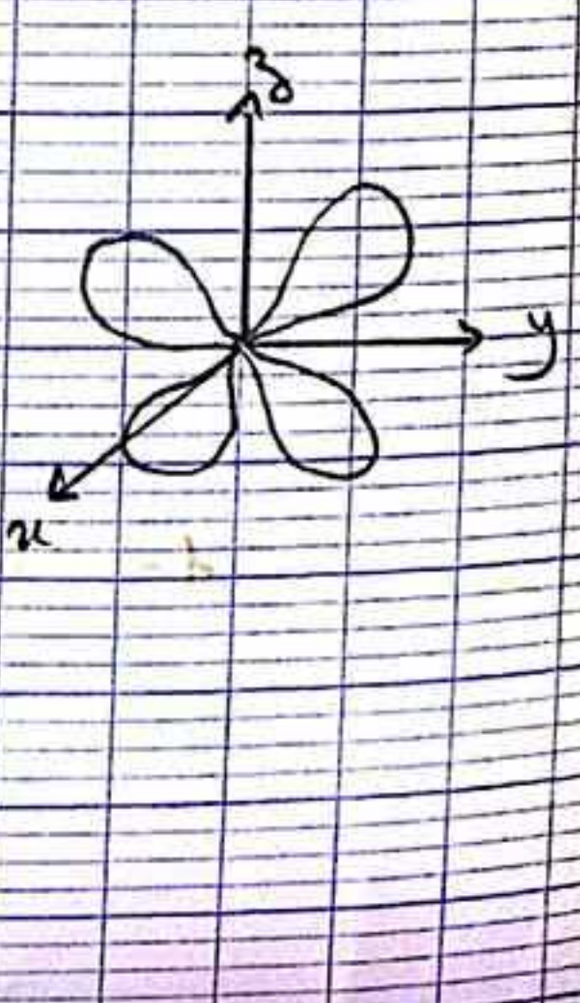
orbitale p.

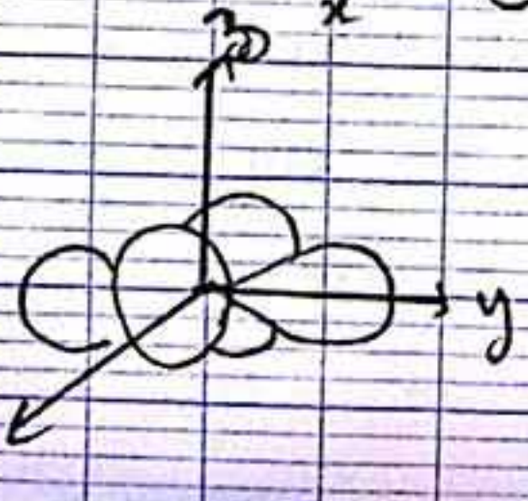




orbitale d.







3 - Le nombre quantique magnétique m.

Le nombre m, nombre quantique magnétique, avec :

$-l \leq m_l \leq +l$

m_l définit l'orientation de l'orbitale

Il peut prendre $2l+1$ valeurs

$l=0$; $m_l = 0$: 1 seule orientation ⇒ 1 orbitale s.

↓

1 case quantique □,

$l = 1$; $m_l = -1$
$m_l = 0$
$m_l = +1$
⟹ 3 orientations.
3 orbitales p de même énergie.
3 cases quantiques

4 - Le nombre quantique de spin s :

Le nombre quantique de spin s, nous renseigne sur la rotation de l'électron sur lui-même.

Deux orientations sont possibles.

$m_s = \frac{1}{2}$ (↑) et $m_s = -\frac{1}{2}$ (↓)

Chaque électron aura sa description quantique assurée par un quadruplet unique : le quadruplet n, l, m_l et s.

Soit la notation (n, l, m_l, m_s).

Nombres quantiques (n, l, m_l, m_s)

n = principal — distance du noyau — taille

l = angulaire — forme du nuage — forme de l'OA

m_l = magnétique — orientation spatiale — orientation

s = spin — sens de rotation — Rotation

Règles de remplissages des orbitales Atomiques:

le remplissage des OA obéit à 4 règles fondamentales.

1= Principe d'exclusion de PAULI.

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les quatre nombre quantiques identiques.

- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = \frac{1}{2}$ (↑) ou $-\frac{1}{2}$ (↓).
- Une orbitale atomique ne peut "contenir" au maximum que 2 électrons qui dans le cas auront des spins opposés: Il sont antiparallèles ou appariés ↑↓
- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit non-apparié ou célibataire.

2= Règle de KLECKKOWSKI

La règle de KLECHKOWSKY permet de classer les sous-niveaux d'énergie En par ordre d'énergie croissante.

des sous-niveaux se succèdent ainsi dans l'ordre: 1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - 4p - 5s...

1 2 2 3 3 4 5 5 5

des électrons occupent les orbitales libres par n+l croissant

Si deux orbitales ont même n+l, celle ayant le plus petit n est remplie en premier.

3 - Principe d'énergie croissante / Principe de Aufbau

Le remplissage se fait en complétant d'abord les niveaux d'énergie les plus profonds ou les plus basses.

Le principe de aufbau indique qu'il faut absolument remplir l'orbitale 1s avant de placer des électrons dans l'orbitale 2s et ainsi de suite.

A l'état fondamental, un atome se trouve dans son état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse.

4 - Règle de Hund (Friedrich Hund, 1896 - 1997)

Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques « dégénérées » (de même énergie) sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupant des orbitales dégénérées avec des spins identiques (ou parallèles) avant de se placer avec des spins contraires.

Exemple: Répartition de 3 è selon les orbitales dégénérées Px, Py et Pz.

Exemple d'application:

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissage es. Expliquez.

Chap III. Classification Périodique des éléments chimiques :

Introduction :

Connaissances d'un nombre important d'élément chimique.

⇓

Classification :

Quel est l'intérêt de cette classification

Quels sont les critères.

En 1869 le chimiste russe, Dmitri Mendelïev, a procédé à la classification, par masse, des 63 éléments chimiques, connus à l'époque.

⇓

- Mettre en évidence la périodicité de leurs propriétés chimiques
- Identifier les éléments qui restaient à découvrir.
- Prévoir les propriétés de ces derniers.

Le modèle a été validé par la découverte de 1875 (Ga), 1886 (Ge) et a servi de base à la classification actuelle.

Découverte de la charge du noyau et du numéro atomique Z

⇓

Z ↑ ⟶ configuration électronique ↑

c'est la base de la classification périodique des éléments actuelle.

Tableau périodique :

Se présente sous forme :

de 4 blocs : 4 blocs : s, p, d et f.

de lignes et de colonne

s : 2 colonnes p : 10 colonnes d : 6 colonnes f : 14 colonnes

7 lignes + 2 dernières du bloc f.

au périodique
chercher).

Blocs,

Dénommés s, p, d et f, comportent des éléments dont les électrons de valence appartiennent aux sous-couches correspondantes :

- Bloc s : remplissage de la couche de valence n.s
- Bloc p : remplissage de la sous-couches de valence ns, np
- Bloc d : remplissage de la sous-couche ns, (n-1)d
- Bloc f : remplissage de la sous-couches de valence ns, (n-2) f.

Familles :

des blocs s, p et d sont organisés en colonnes numérotées de 1 à 18. des éléments chimiques d'une même colonne forment une famille. Ils ont des propriétés chimiques voisines.

C'est donc dire que les propriétés chimiques semblables reviennent périodiquement, d'où le nom de tableau de classification périodique

Périodes,

Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constitu ent une période. Ils sont au nombre de 7.

Le numéro de la période correspond aux nombres de couches électroniques occupées, pour la 1ère on remplit la couche K, pour la deuxième on remplit la couche L, pour la 3ème on remplit la couche M ... etc.

Périodicité des propriétès.

Le tableau est nommé tableau périodique car on retrouve les éléments avec des mêmes propriétès à des intervalles réguliers. Parmi ces propriétès :

- Rayons atomiques / Volumes atomiques.
- Energie d'ionisation (E.I)
- Affinité électronique (A.E).
- Electronégativité (E.N).

Rayons atomiques/ Volumes atomiques

Le rayon atomique est la distance entre le noyau et la dernière couche électronique de l'élément

Le rayon atomique augmente de droite à gauche car le numéro atomique augmente, donc, il y a plus d'électrons et de protons, plus d'attraction électrons-noyau, les électrons se situent plus près du noyau. Le rayon atomique augmente aussi de haut en bas dans le tableau car il y a plus de couches électroniques.

Energie d'ionisation (E.I).

Par définition, c'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome (ou à un ion) dans son état fondamental et à l'état gazeux.

→ Sur une même période, si Z augmente alors EI augmente

→ Sur un même groupe, si Z augmente alors EI diminue

Affinités électronique (AE)

C'est l'énergie libérée lorsque un atome isolé à l'état gazeux capte un électron.

$X_{(g)} + 1e^- \rightarrow X^-_{(g)}$

Réaction exothermique

Les gaz inertes auront les affinités électroniques les plus basses. Les éléments de la colonne des halogènes auront une affinité électronique élevée.

Electronégativité (E.N).

→ c'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément.

→ Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

Evolution de l'électronégativité

↑

Evolution de l'électronégativité dans la classification périodique:

Sur une même période : si Z augmente alors E.N augmente

Sur un même groupe : si Z augmente alors EN diminue.

→ L'électronegativité d'un élément X peut être définie selon plusieurs échelles.

a) **Echelle de Mulliken**

$$E.N(X) = \chi(X) = (E.I(X) + |A.E(X)|)/2$$

b) Echelle de Pauling

$$EN(X) - EN(Y) = 0,102\sqrt{XY}$$

Enèrgie de liaison de la molécule XY en KJ/mol avec,

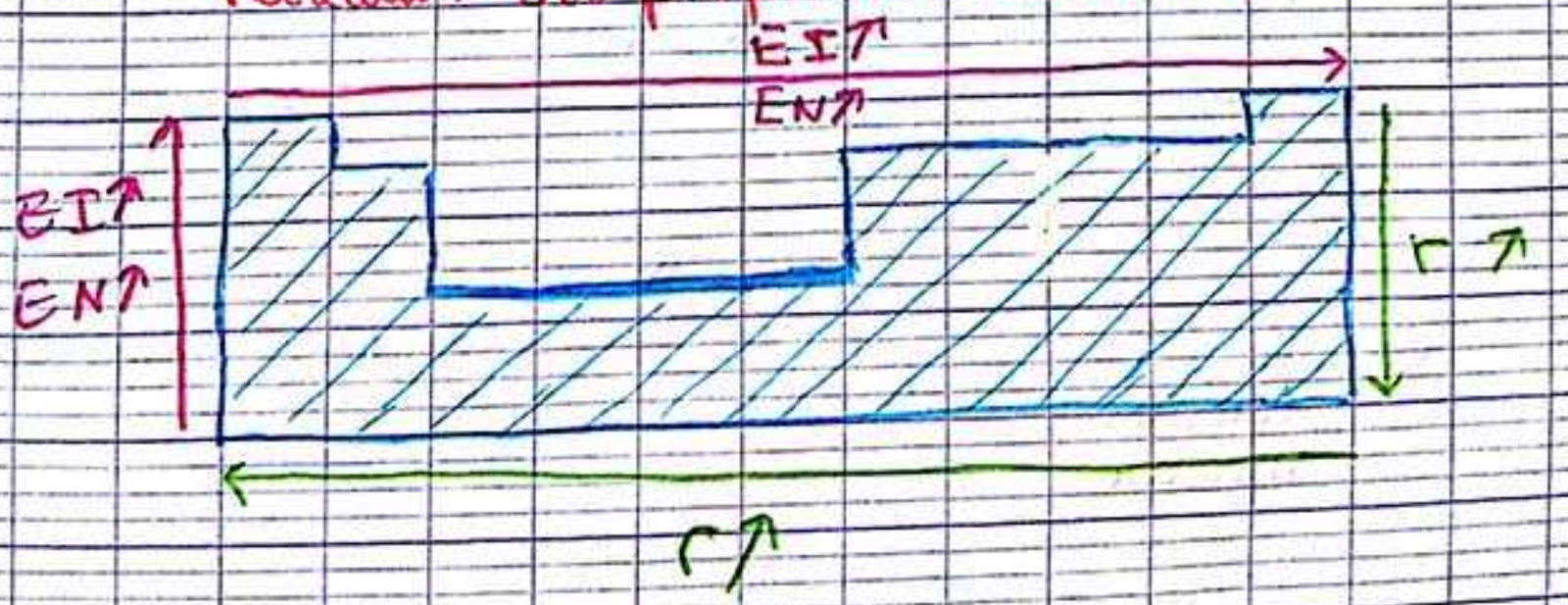
$$XY = E_{XY} - \sqrt{E_{X_2} E_{Y_2}}$$

$$\chi_{Pauling}(X) = (|EI(X) + |A.E(X)|)/453 \ (KJ/mole).$$

E_{X_2} et E_{Y_2} : énèrgies de liaison des molécules X_2 et Y_2.

Pauling à fixé arbitrairement l'électronégativité du fluor (l'élément le plus électronégatif) : $EN(F) = 4$

Variation des propriétés dans TP.



Chap IV. - Liaison chimique
- Théorie des orbitales Moléculaire

Introduction:

Les gaz nobles

Atomes "chimiquement stable" couche externe saturée en $ns^2 np^6$

de reste d'élément chimique.

Atomes instables. Couche externe non saturée

↓ Pour acquérir la stabilité des gaz rares.

ces atomes vont s'associer pour former des molécules

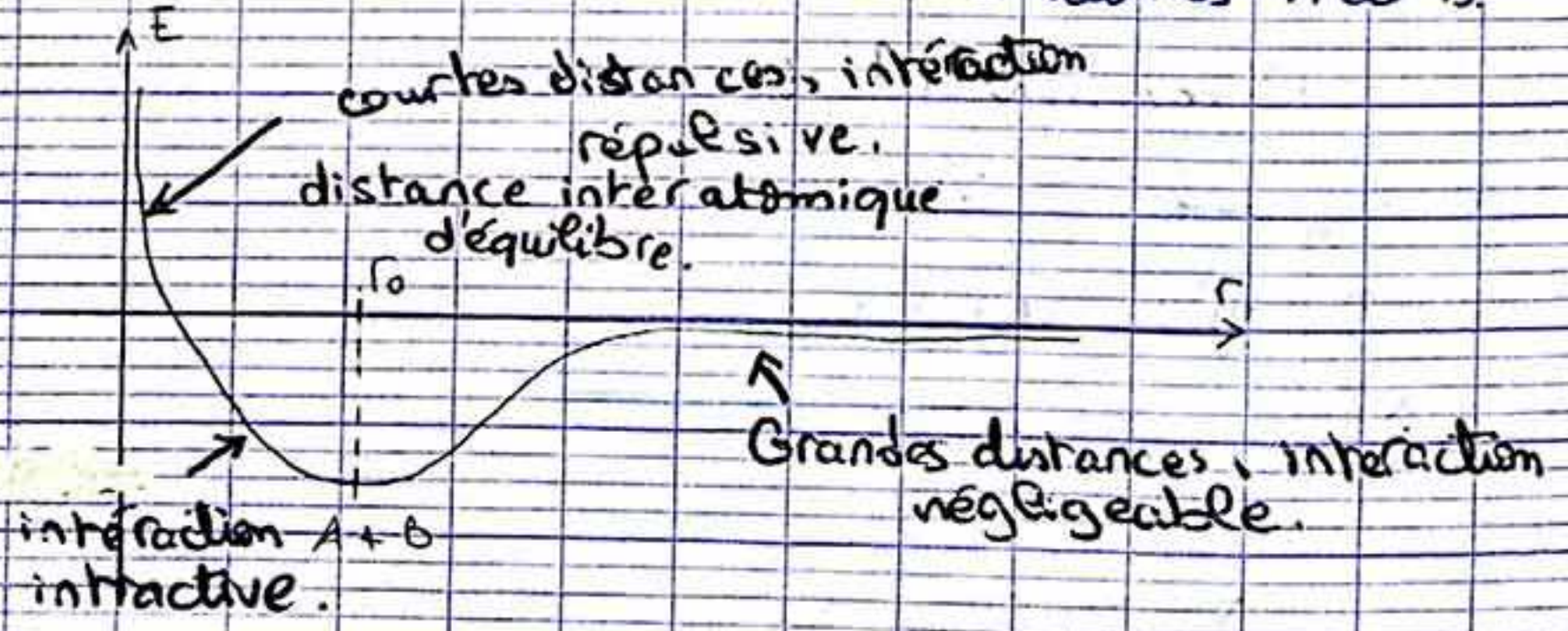
- Cette association s'appelle liaison chimique.

Liaison chimique - Formation des molécules

La liaison chimique entre A et B n'a lieu que lorsque

$$E(AB) < E(A) + E(B)$$

Variation de l'énergie potentielle, lorsque l'on fait varier la distance entre 2 atomes A et B.



Types de liaisons:

La liaison chimique se fait soit par,

Un transfert complet d'un ou de plusieurs électrons: Liaison ionique

atomes d'électronégativités très différentes. $|\Delta EN_{AB}| \gg 0$

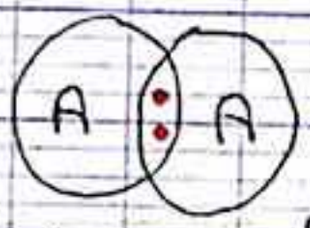
Un partage de 2 électrons, chaque atome contribue avec un électron : liaison covalente.

atomes d'électronégativités voisines $|\Delta EN_{AB}| \simeq 0$ (liaison covalente non polaire) ; $|\Delta EN_{AB}| > 0$ (liaison covalente polaire).

Un partage de 2 électrons, un contribue avec 2 et l'autre 0, liaison covalente de coordinance.

Un partage des électrons entre atomes, liaison métallique.

$|\Delta EN_{AB}| \simeq 0$ (et EN A et B petite).



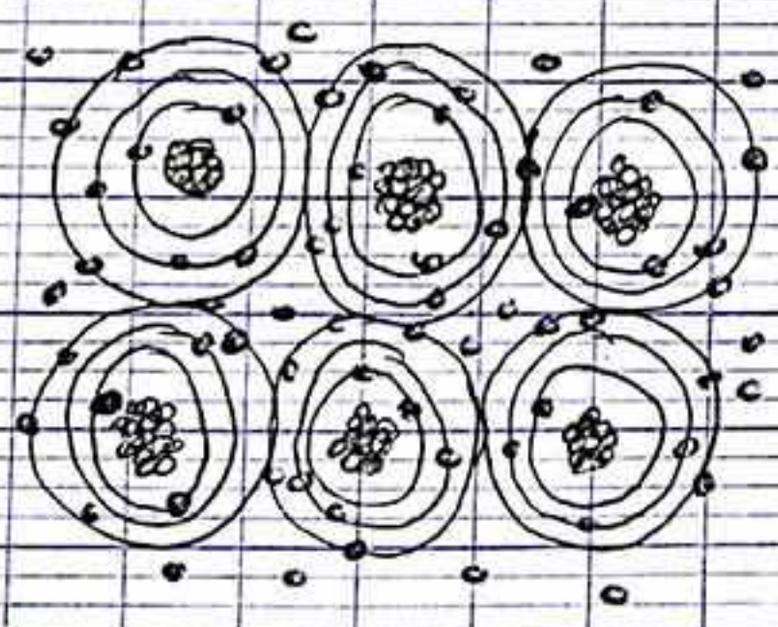
liaison covalente apolaire

liaison covalente polaire

liaison ionique.

Liaison de coordinance.

Liaison métallique



Moments dipolaires.

→ Molécules diatomique homonucléaires de type A_2, la liaison est symétrique par rapport au plan médiateur de l'axe A-A.

→ Exemple. H—H ΔEN = 0 liaison apolaire : le doublet est au milieu des deux atomes.

→ Molécule diatomique hétéronucléaire de type (AB)$_n$ la liaison n'est plus symétrique par rapport au précédent axe.

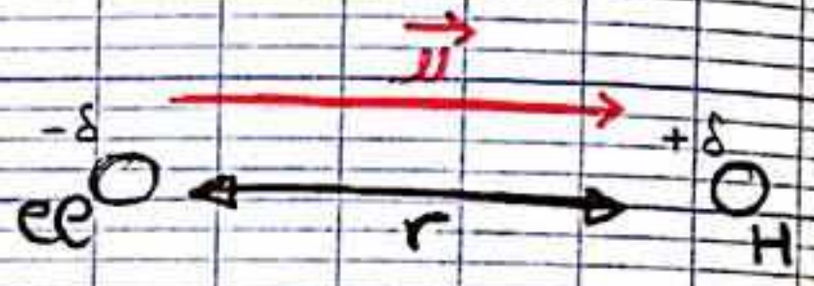
→ Exemple,

AEN≠0 liaison polaire: Le doublet est plus proche à l'atome ayant l'EN la plus grande

L'atome le plus électronégatif a un excès d'électrons (charge électrique - δ)

La molécule HCℓ est équivalente à un dipôle caractérisé par un moment dipolaire,

$\vec{\mu} = \delta \vec{r}$.



r, distance internucléaire.

μ, s'exprime en Debye (D), 1D = 3,3×10^{-30} Cm (MKSA).

δ = 0, liaison covalente.

δ ≠ 0, liaison polaire.

δ = ne, liaison purement ionique.

On définit le pourcentage d'ionicité d'une liaison par le rapport des deux moments μ_{exp} et $\mu_{théo}$.

% Caractère ionique = $(\mu_{exp} / \mu_{THE}) \times 100$.

μ_{THE} : est le moment de la liaison 100% ionique.

μ_{exp} : est le moment mesuré expérimentalement.

Théorie de Lewis,

On répartit les électrons d'un évènement chimique en:

- électrons de valence, Se sont les électrons de la dernière couche électronique occupée de l'atome. Ils ont car le nombre quantique principal n le plus élevé.

Ils participent à la formation des liaisons.

- électrons du cœur, Se sont les électrons proches du noyau. Ils ne participent pas à la réactivité chimique de l'atome.

Ex: Cℓ ($Z=17$) ; 17 è à placer sur les OA.

La configuration électronique est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

La dernière couche occupée est la couche $n=3$

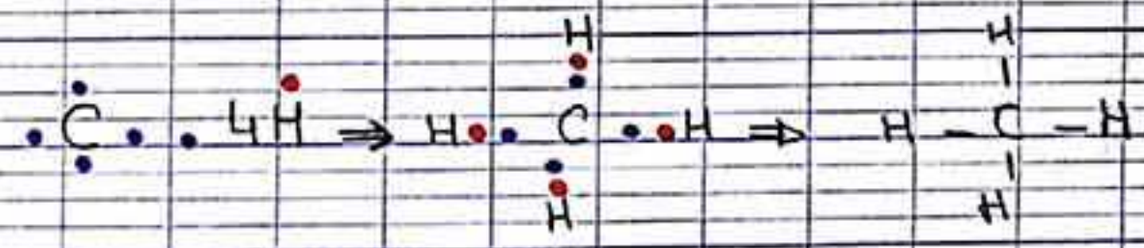
Le Cℓ possède donc 7 è de valence et 10 é de coeur.

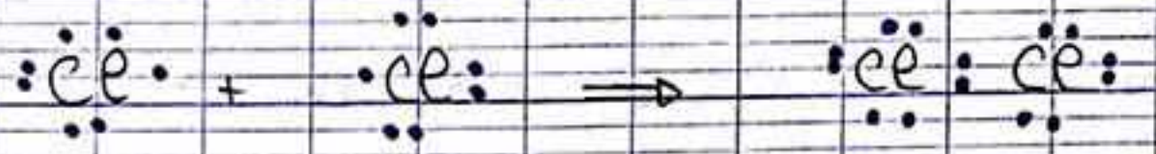
Pour représenter des liaisons chimiques, on utilisera donc uniquement les électrons de valence : (Symbole de Lewis).

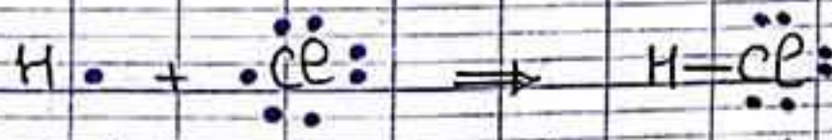
Ils sont identiques pour tous les éléments d'une même famille verticale de la classification périodique.

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Symbole de Lewis ⇒	s^1	s^2	s^2p	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cℓ	Ar

Cette théorie de Lewis constitua une première explication de liaison chimique.







des atomes s'unissent en mettant en commun un ou plusieurs électrons de valence (au sein de doublet d'électron).

Règle de l'octet.

La règle de l'Octet constitue une des bases de la théorie de Lewis, elle stipule que :

Lorsque des atomes possèdent moins de huit électrons de valence, ils tendent à réagir avec d'autres atomes pour obtenir une couche externe à huit électrons.

d'octet (8) est le maximum d'électrons pouvant entourer un élément.

→ Les atomes de la 1ère période s'entourent de deux électrons.

Règle du duet.

Les atomes dont le numéro atomique est proche de celui de l'hélium ont tendance à adopter sa configuration stable à deux électrons.

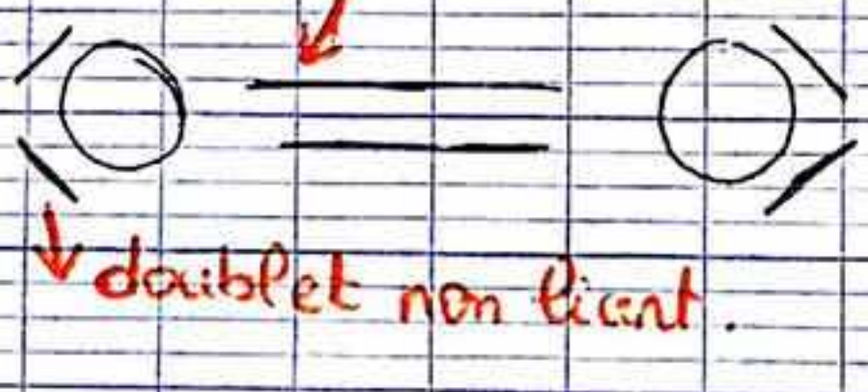
Nombre de liaison.

a) Doublets liants.

Les doublets liants correspondent à la mise en commun des électrons de la couche externe pour former des liaisons.

b) Doublets non liants.

Les doublets non liants sont les paires d'électrons qui ne participent pas l'élaboration de la liaisons entre deux atomes.



Le nombre de liaison covalente est dit l'ordre de liaison est égale au nombre de doublet liants.

Le nombre de liaison x est défini par :

$$x = 8 - NV$$

NV étant la valence de l'élément.

Atome	Nombre de doublets liants	Nombre de doublets non liants.
C	4	0
N	3	1
O	2	2
F	1	3
H	1	0

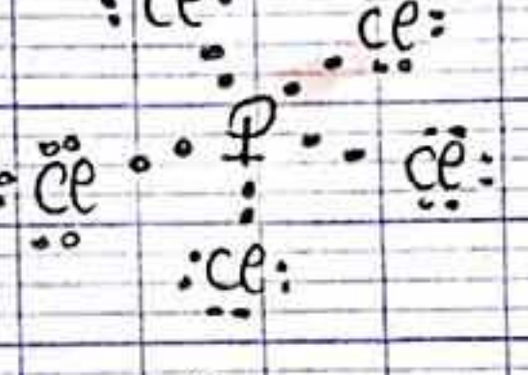
Insuffisance de la théorie de Lewis :

→ la théorie de Lewis ne permet pas d'expliquer la formation des molécules où la somme des électrons de valence des atomes est impair (NO, BCl_2, BF_3, PCl_5)

PCl_5, 10 électrons autour du phosphore.

$_{15}P$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

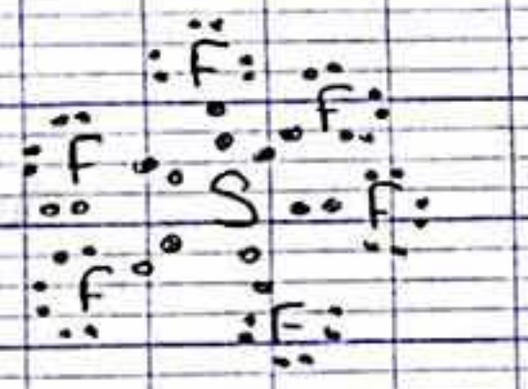
$_{17}Cl$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



SF_6, 12 électrons autour du soufre.

$_{16}S$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

$_9F$, $1s^2 2s^2 2p^5$



→ Elle ne fait aucune différence entre les différents types de liaisons.

→ Elle n'explique pas le paramagnétisme de la molécule d'oxygène.

→ Elle ne permet pas de déterminer la géométrie des molécules sans faire intervenir le modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion).

→ la théorie de Lewis ignore les énergies et ne permet pas d'expliquer les différences d'énergie à fournir pour casser une liaison.

La liaison dans le modèle ondulatoire :

Dans le modèle ondulatoire de la molécule,

→ de comportement d'un électron d'une molécule est décrit par une fonction d'onde, appelée orbitale moléculaire (O.M) ; solution de l'équation de Schrödinger.

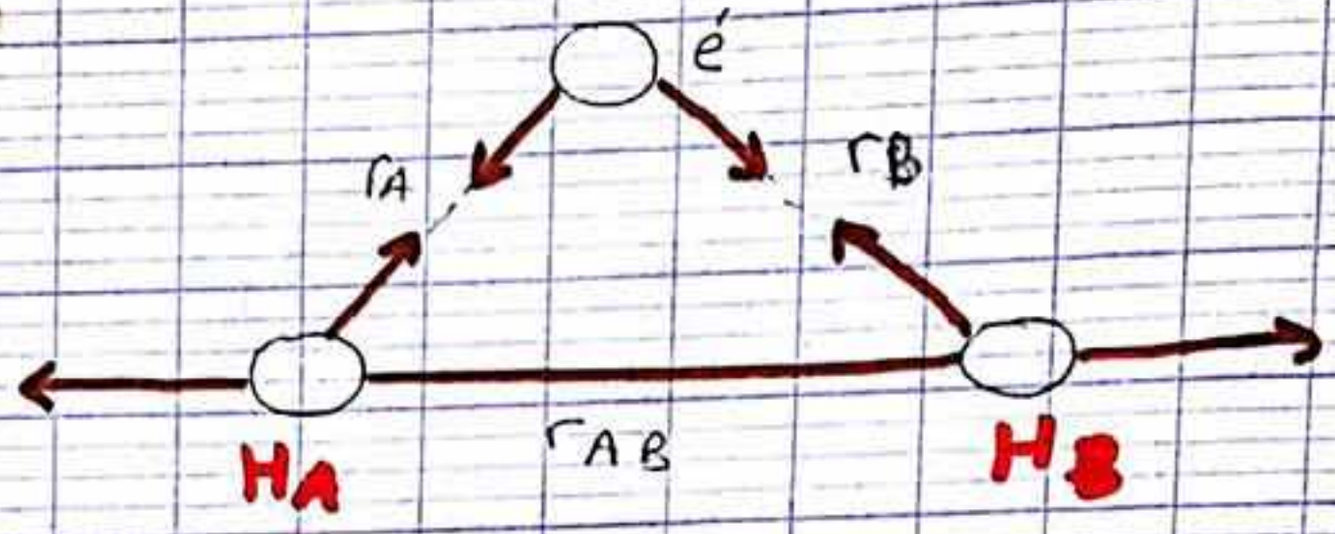
→ A une orbitale moléculaire correspond un niveau d'énergie.

→ la connaissance de l'O.M permet de déterminer la probabilité de présence de l'électron dans une zone de l'espace.

Etude de l'ion H_2^+

$$H + H^+ \longrightarrow (H-H)^+$$

de système peut être schématisé par.



d'électron est soumis à l'attraction des deux noyaux HA et H_B qui se repoussent entre eux.

d'orbitale moléculaire ϕ décrivant l'ion H_2^+ est solution de l'équation de schrödinger moléculaire.

$$H\phi = E\phi.$$

H. Opérateur Hamiltonien, $H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m}\Delta + V$

Δ. Opérateur Laplacien, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

V. Energie potentielle

$$V = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{r_{AB}}\right)$$

d'équation de schrödinger de H_2^+ s'écrit alors.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{r_{AB}}\right)\phi = E\phi$$

La résolution exacte de cette équation n'est pas possible que dans le cas le plus simple H_2^+ ou H_2.

Des méthodes de résolution approchées existent pour les autres molécules.

O.M. CLOA.

Méthode LCAO - MO : Combinaison linéaire d'orbitale atomique

Le principe de cette méthode consiste à construire L'O.M. Φ en faisant une combinaison linéaire mathématique des fonctions d'onde des O.A Ψ

Exemple: molécule diatomique A-B.

$\Phi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$.

Règle de formation des O.M.

1) Pour se recouvrir, les O.A doivent avoir des énergies voisines.

2) La combinaison de n OA donne n O.M

3) Chaque OM contient au max 2 électrons.

4) Les O.M sont remplies dans l'ordre d'énergie croissante.

5) Le remplissage des niveaux O.M suit règle de Hund.

Application de la CAO à l'ion H_2^+

Formation de l'ion H_2^+ ⟹ combinaison de l'atome de l'OA de H_A et du proton H_B.

Théorie LCAO ⟹ $\Phi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$

Ψ_A : OA décrivant l'électron au voisinage de A.

Ψ_B : OA décrivant l'électron au voisinage de B.

C_A et C_B sont des coefficients de normalisation de Ψ_A et Ψ_B

* Equation de schrödinger moléculaire.

$H\Phi = E\Phi$

Résolution de l'équation ⇓ Deux solution : (2 OM).

$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\Psi_A + \Psi_B)$ et $\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\Psi_A - \Psi_B)$.

S est l'intégrale de recouvrement :

$S = \int \Psi_A \Psi_B \, dv$.

→ ϕ_1 est dite OM liante, notée (σ), responsable de la liaison

→ ϕ_2 est dite OM anti-liante, notée (σ^*), déstabilise la liaison chimique.

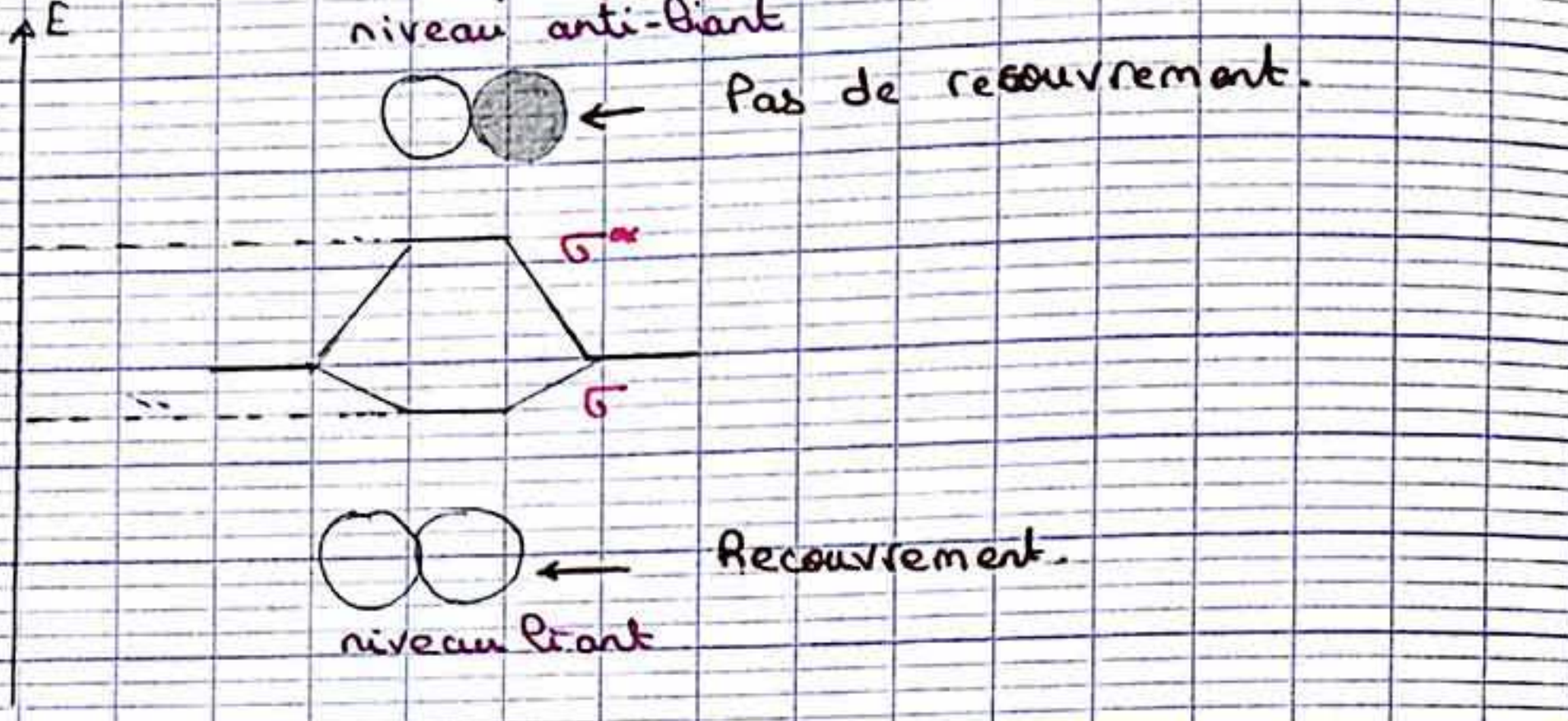
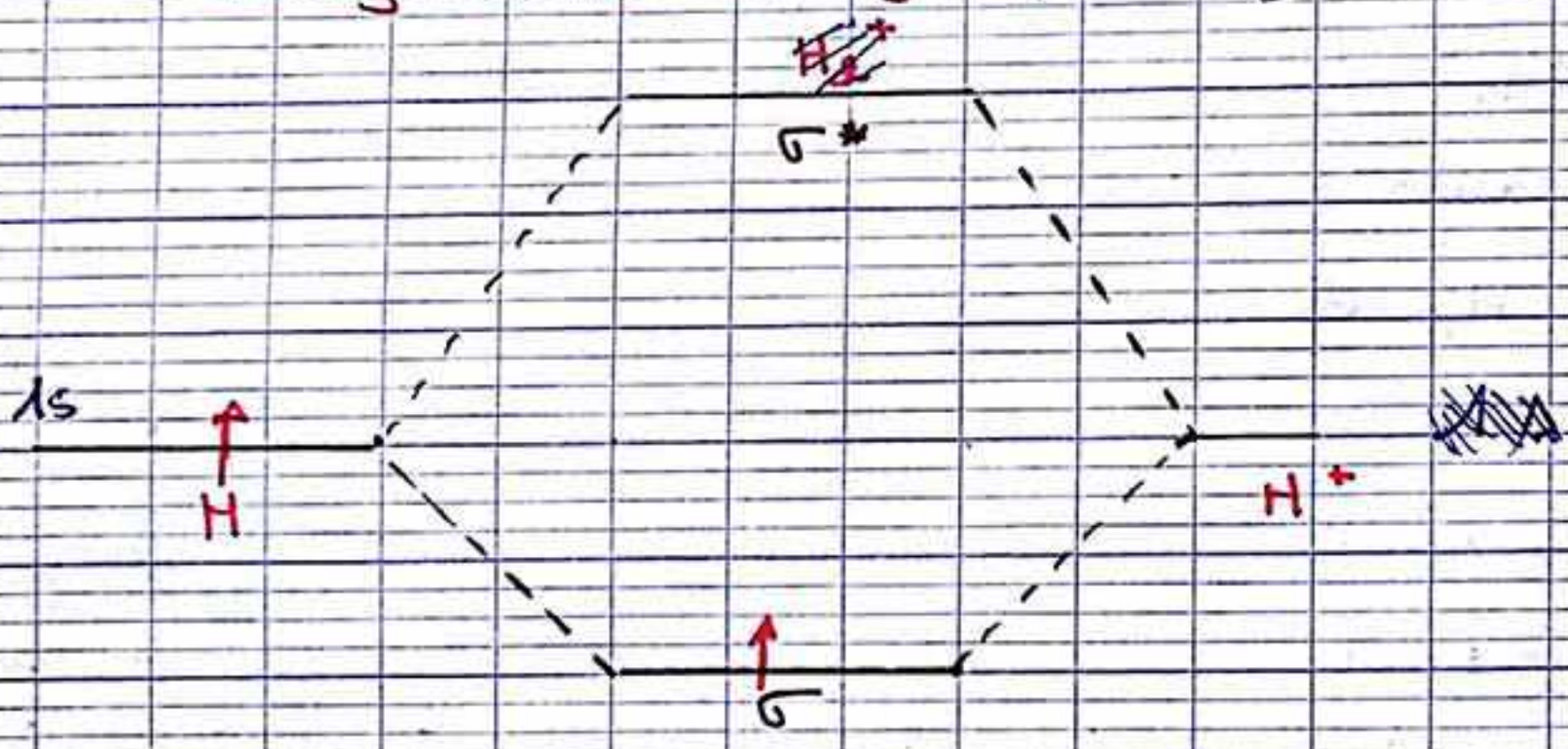


Diagramme énergétique : H_2^+



des axes de symétrie des orbitales atomiques doivent être soit colinéaires soit parallèles.

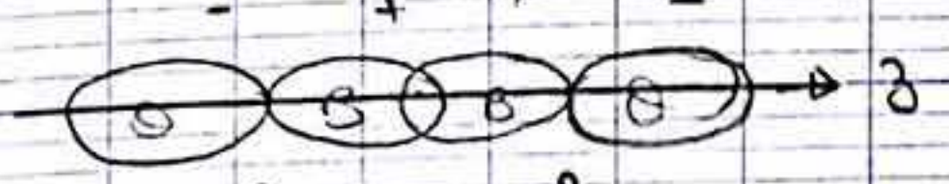
Il y a deux types de recouvrement :

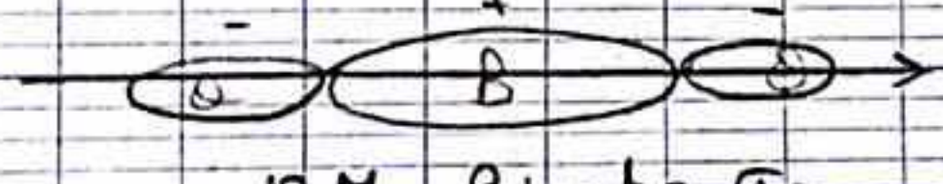
- Un recouvrement axiale : la liaison est dite de type σ
- Un recouvrement latéral : la liaison est dite de type π

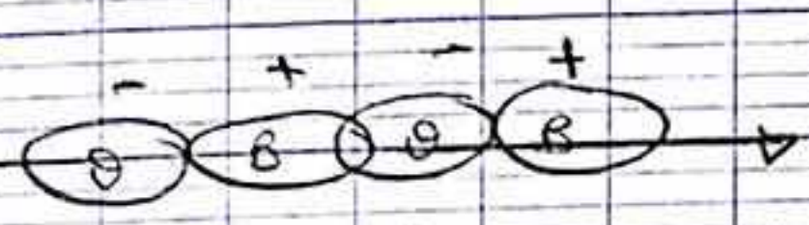
Recouvrement conservant une symétrie axiale.

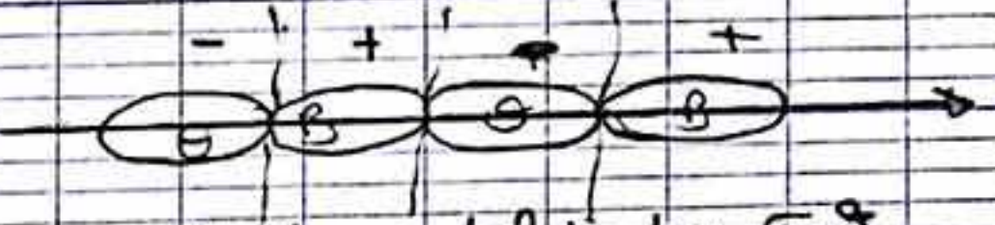
Recouvrement conservant une symétrie axiale.

Recouvrement $2p_x - 2p_z$.





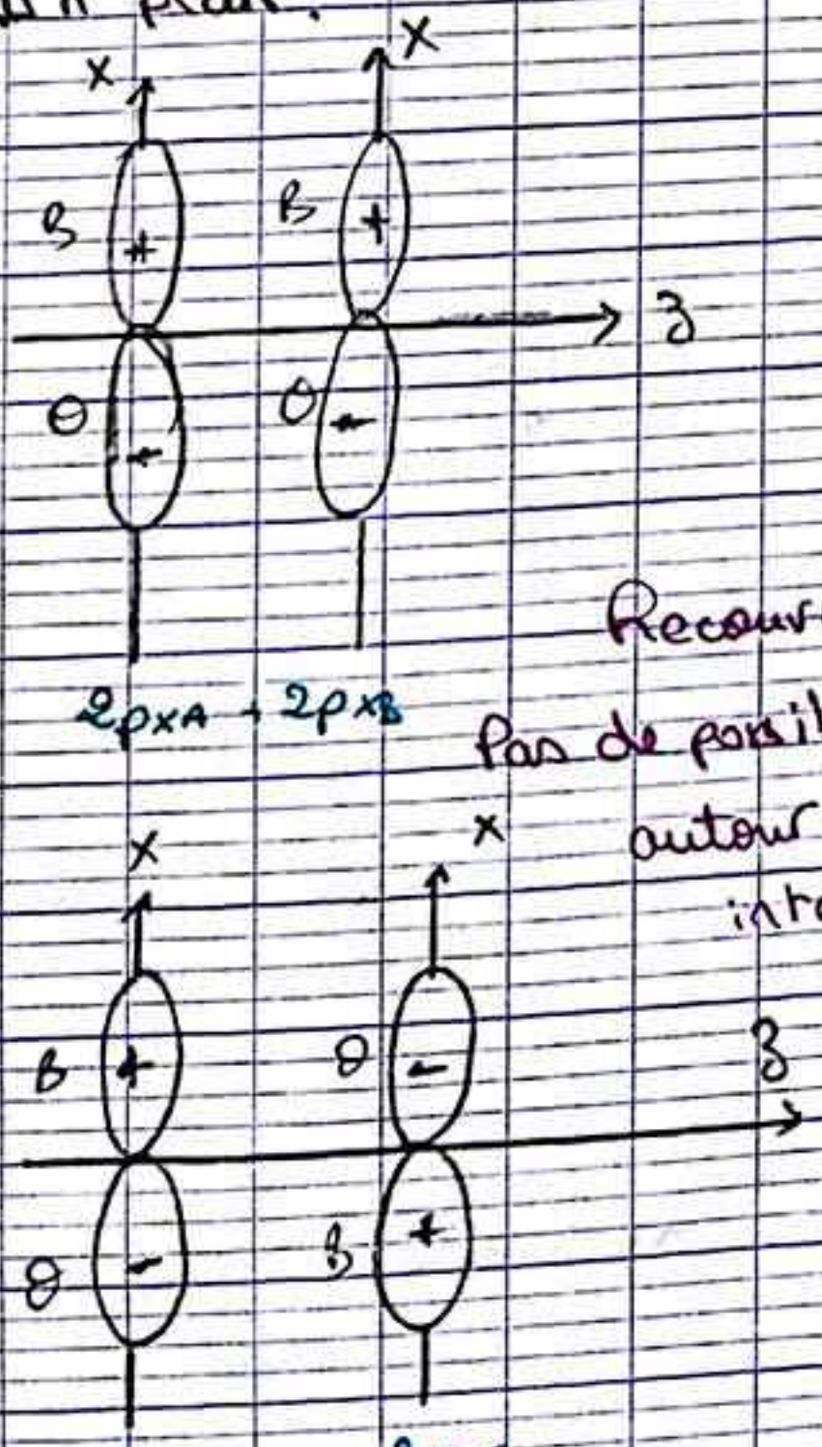




Recouvrement axial.

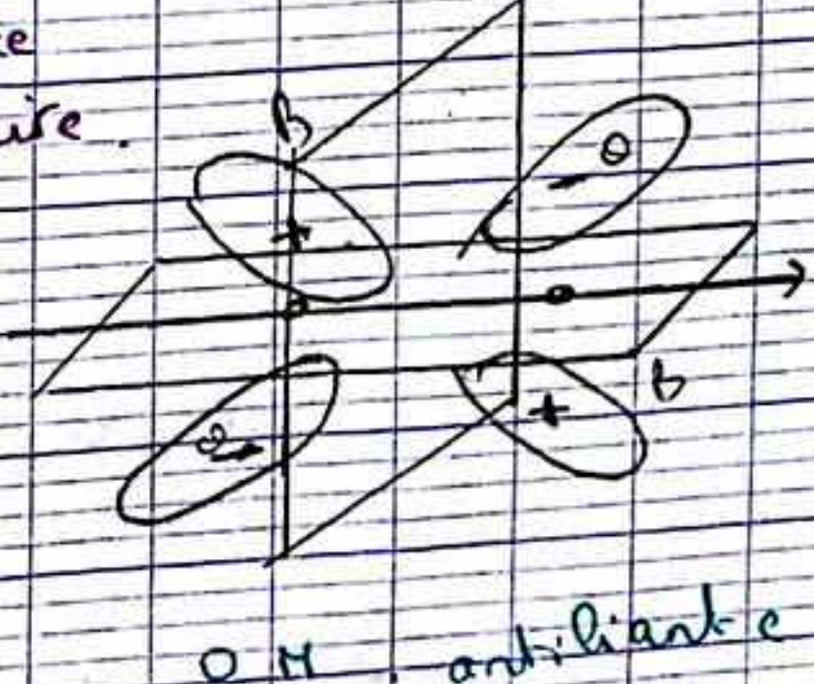
Possibilité de libre rotation autour de l'axe internucléaire.

Recouvrement conservant une symétrie de réflexion par rapport à un plan.

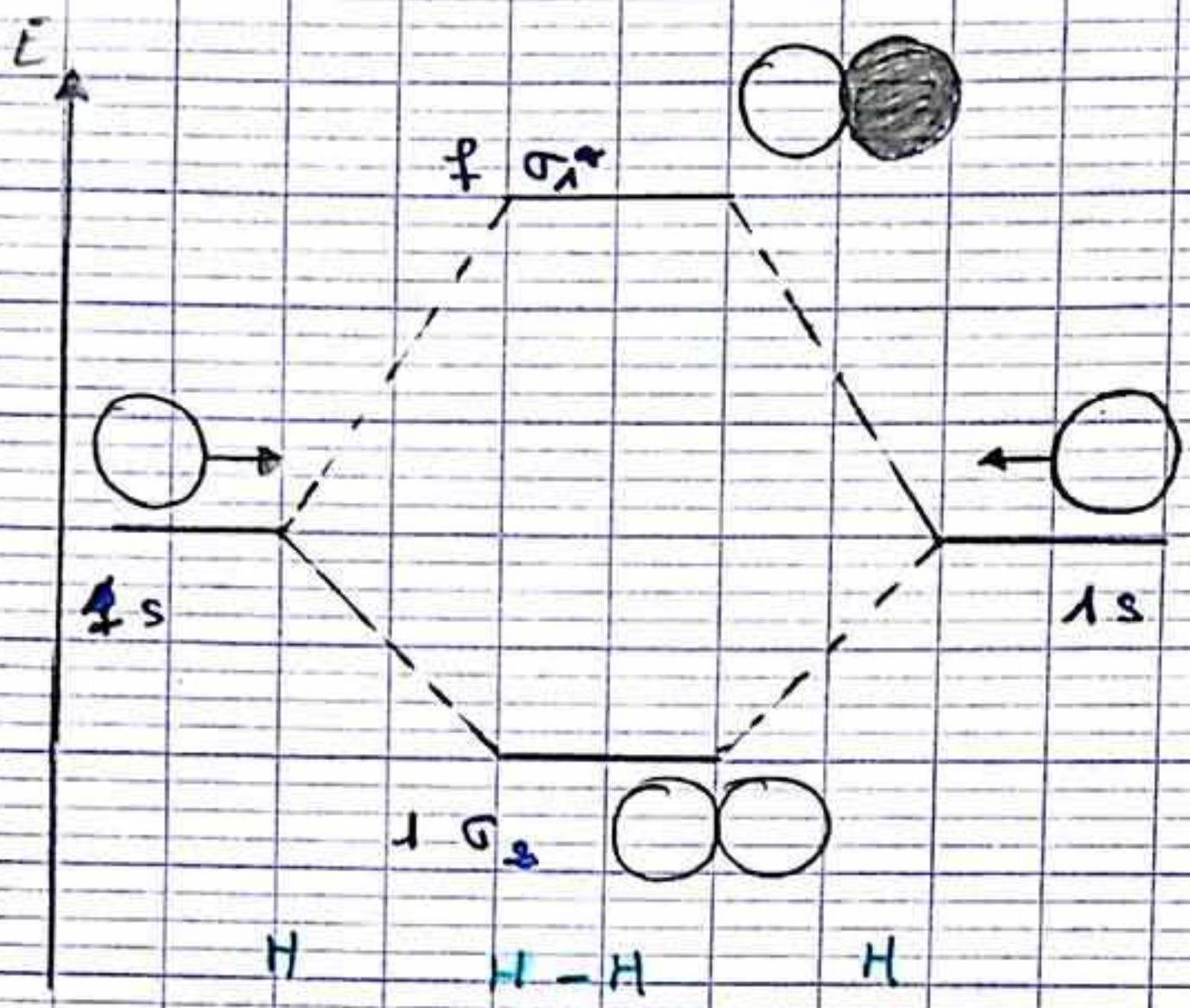


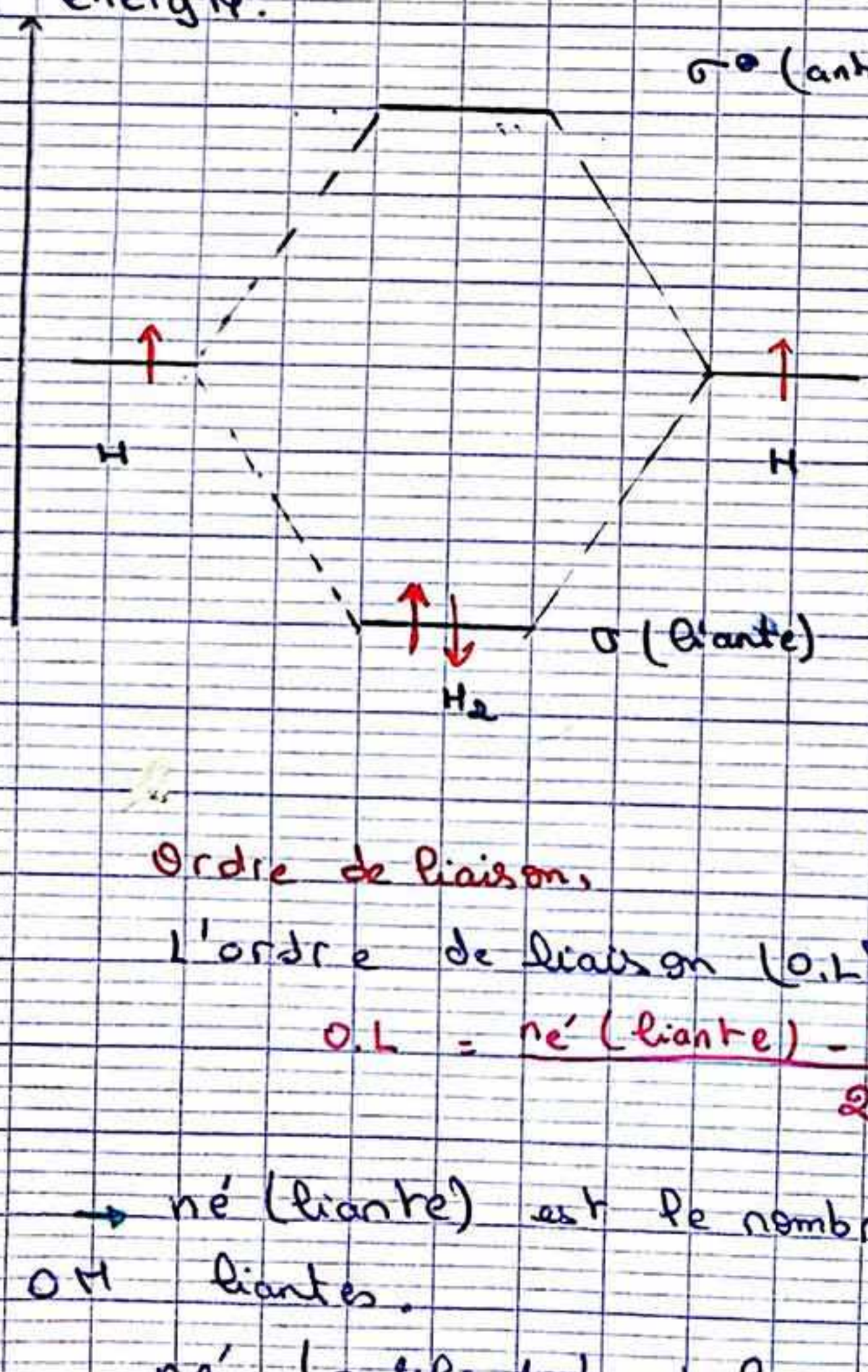
Recouvrement latéral OM, liante Π_u.

Pas de possibilité de libre rotation autour de l'axe internucléaire.



Molécule H_2.





Ordre de liaison.

L'ordre de liaison (O.L) est défini par :

$$O.L = \frac{n\acute{e}\,(liante) - n\acute{e}\,(antiliante)}{2}$$

→ né (liante) est le nombre d'électrons dans les OM liantes.

→ né (antiliante) est le nombre d'électrons dans les OM antiliantes.

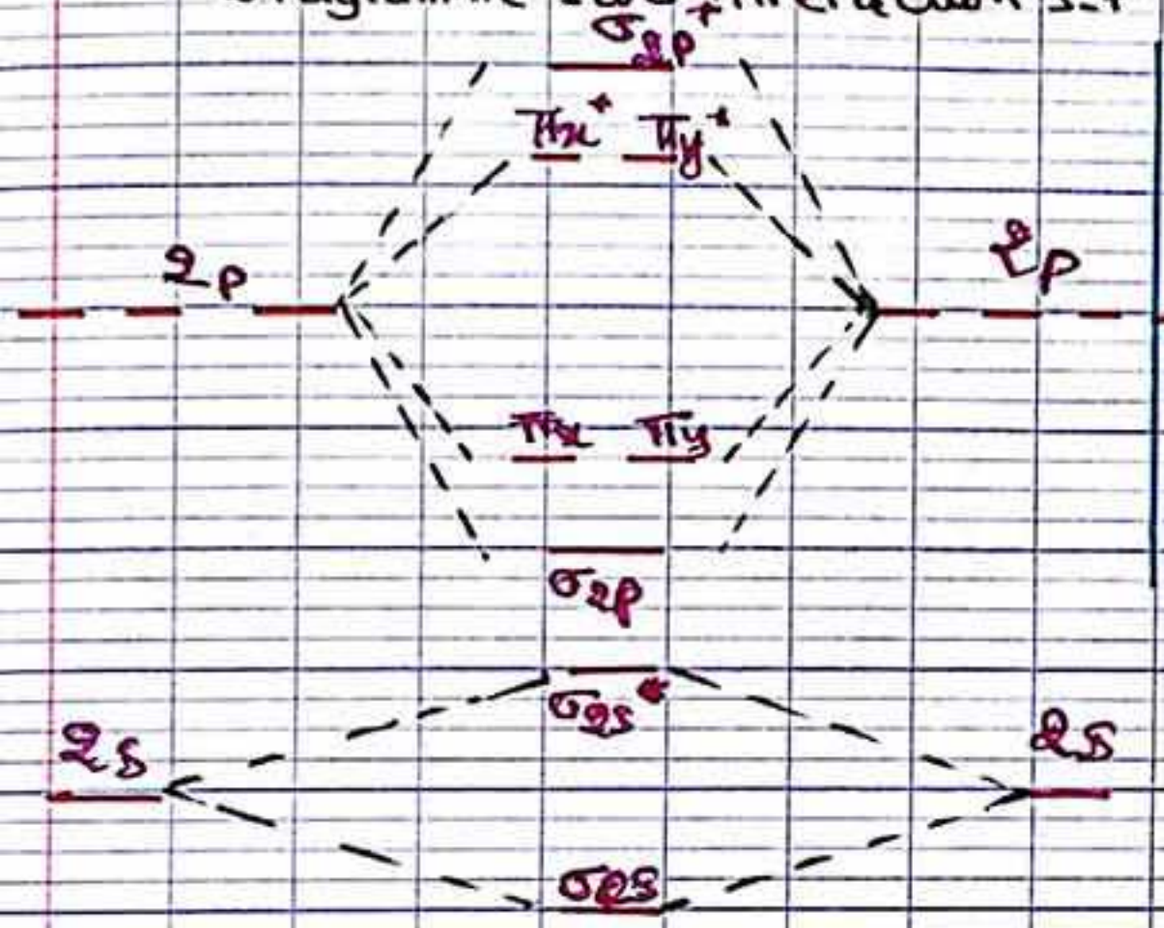
Pour H_2 : OL = 1 ⇒ 1 liaison

Pour H_2^+, OL = $\frac{1}{2}$ ⇒ Présence d'un électron célibataire

Plus OL ↗ plus la distance internucléaire est ↘ et plus l'énergie de dissociation (ΔH_d) est ↗

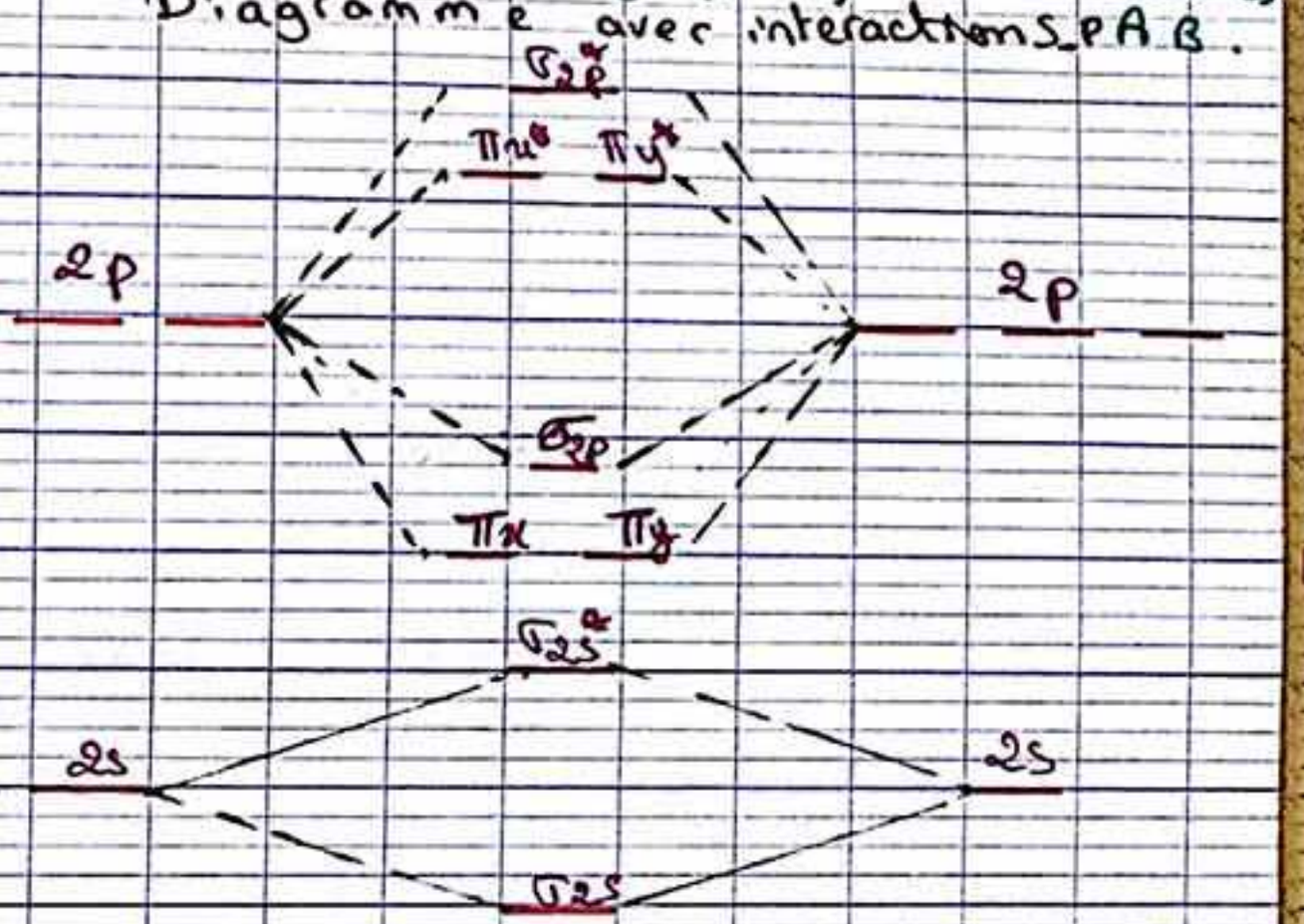
Diagramme de corrélation.

Molécule A_2 ($Z > 7$)
Diagramme sans interaction S-P



Éléments de la deuxième période ayant $Z = 7$

Molécule A_2 ($Z < 7$) et molécules
Diagramme avec interactions S-P A.B.



Éléments de la deuxième période ayant $Z < 7$.

Paramagnétisme.

Les molécules possédant des électrons célibataires possèdant un moment magnétique non nul.

L'unité employée pour le moment magnétique est le Magnéton de Bohr μ_B.

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)}$$

Avec, n : nombre d'électrons célibataires.

Théorie de l'Hybridation.

La méthode LCAO - OM.

- n'explique pas les liaisons dans les molécules polyatomiques.
- n'explique pas la géométrie de la molécule.

⇓

Théorie de l'hybridation.

Combinaisons linéaire d'OA ayant le même nombre quantique principal n, mais des nombres l différents.

- Combinaison n OA ⇒ n orbitales hybrides OAH de même énergie

N.B. Nous envisageons ici que des hybridations avec des OA s et p.

Il existe 3 modes d'hybridations avec les OA s et p:

hybridation sp^3

hybridation sp^2

hybridation sp.

Hybridation sp^3: cas CH_4.

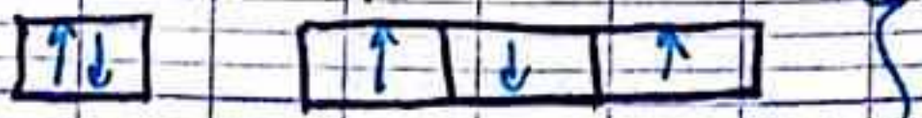
C (z = 6) = $1s^2 2s^2 2p^2$.

la présence de 2 électrons non appariés ne permet pas de comprendre la formation CH_4

Pauling

Les energies de 2s et 2p du carbone sont très proches. On peut les "hybrider" "créer de nouvelles OA", qu'on appelera << OA hybride de l'atome centrale"

C(Z=6) $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$

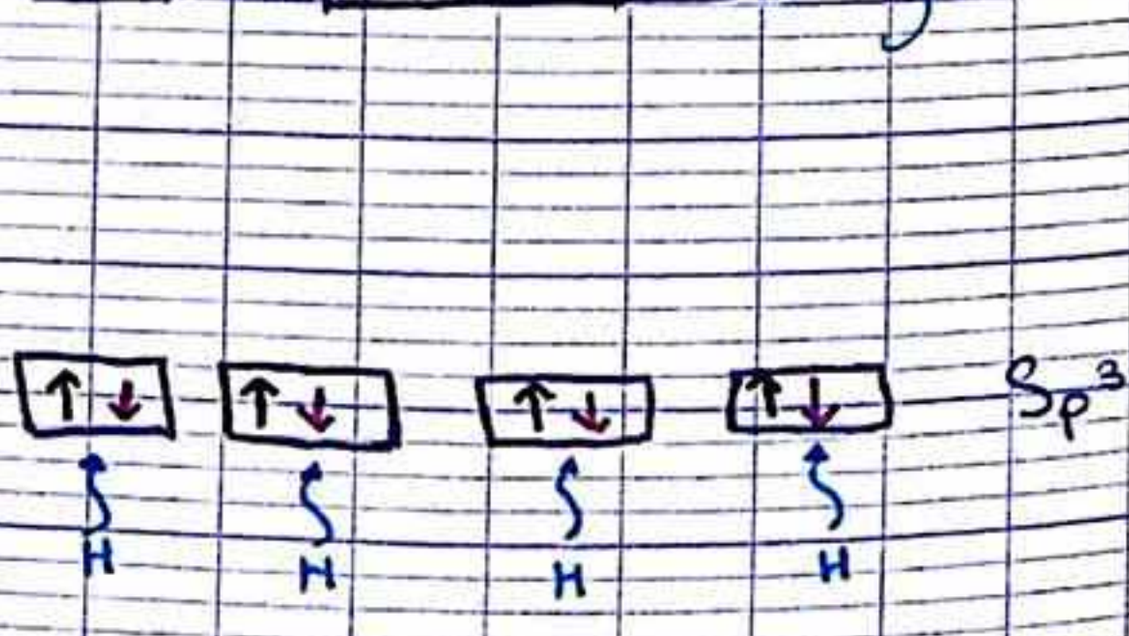


} 4 OA

⇓

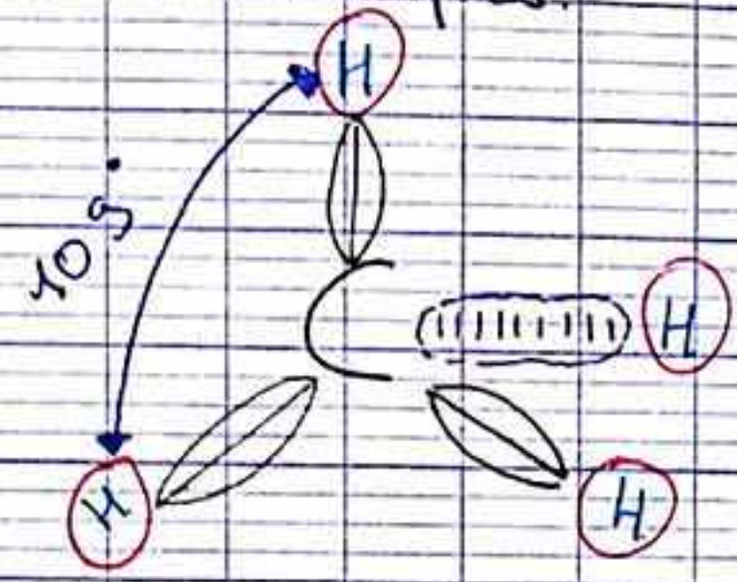
1 orbitale 2s
3 orbitales 2p
↓
4 OA Hybrides "sp^3"

=



des O.A hybrides Sp^3, se positionneront dans quatre directions faisant entre elles, deux à deux, des angles de 109°28.

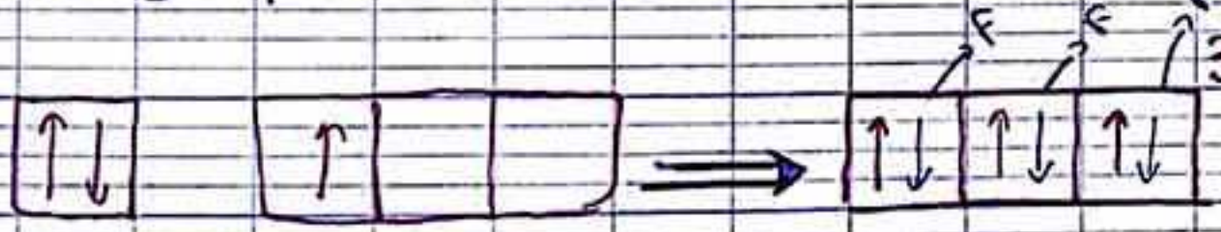
C'est la façon qui minimise au maximum les répulsion interélectroniques.

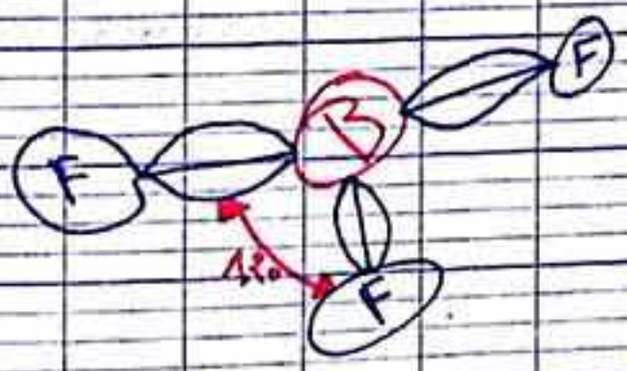


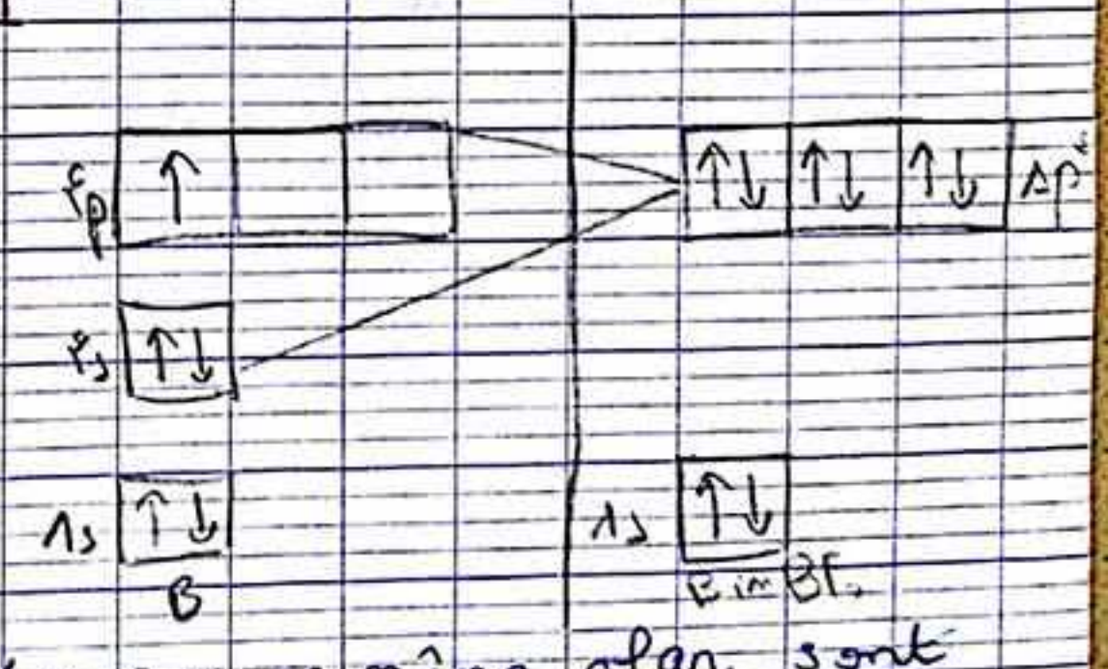
- Hybridation sp^2. cas de BF_3.

de bore ($Z = 5$, $1s^2 2p^1$) ne peut pas former 3 liaisons identiques avec le fluor pour donner BF_3.

La théorie de l'hybridation explique la formation de BF_3 par la combinaison de 2 O.A avec un O.A.S







Les 3 liaisons B-F sont situées sur un même plan sont identiques et forment un angle de 120° entre elles.

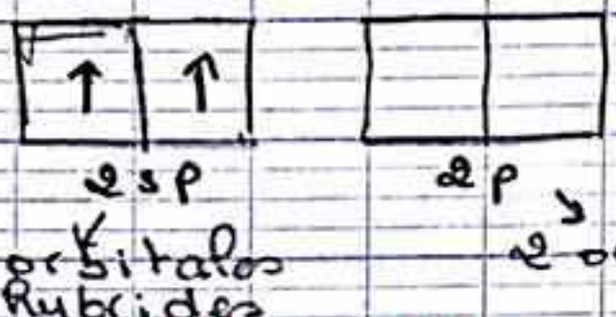
- Hybridation SP, Cas de $BeCl_2$:

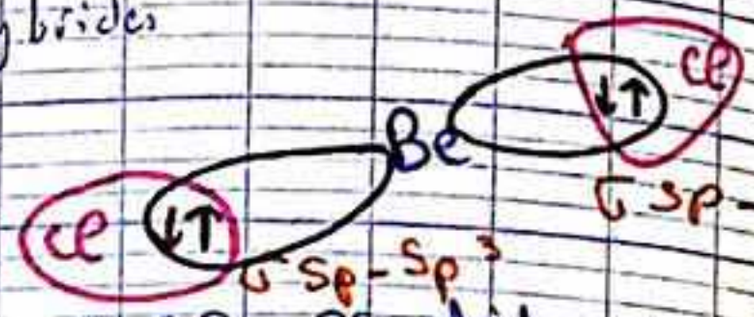
Elle résulte de la combinaison linéaire d'une OAS et 1OA p d'un même atome.

Cas de $BeCl_2$ / Be(Z=4) : $1s^2 2s^2$

d'hybridation de l'orbitale s et p se produit et on obtient

L'hybridation de l'orbitale s et p se produit et on obtient :





Cℓ — Be — Cℓ

Détermination de la géométrie moléculaire.

La méthode de répulsion des paires d'électrons de valence (RDEV) mise au point par Gillespie permet de prévoir la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma moléculaire de Lewis.

RDEV énonce que les doublets liants et les doublets non liants d'un atome se séparent le plus possible les uns des autres.

Les molécules simples - dont la géométrie est facilement définissables grâce à la méthode VSEPR sont de la forme AX_nE_p

La molécule est symbolisée par :

A : Atome central
X_n : Ligand
E_p : Doublet électronique libre

Règles de Gillespie :

1) Les doublets n et p se disposent dans l'espace de façon à être le plus éloignés possible les uns des autres.

2) Une paire libre ou une liaison multiple occupe plus d'espace qu'une paire liante.

3) Plus les électronégativités des atomes liés sont élevées, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent.

Angle $x P_x$

PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
97,8°	100,3°	101,1°	102,0°

4) Plus l'atome central est électronégatif, plus les angles de liaison sont grands.

Angle $H_x H$

NH_3	PH_3
107,8°	93,6°

5) On assimile les liaisons multiples à des liaisons simples plus volumineuses.

Pour calculer (P), on utilise la relation:

$n + p = 1/2$ (nombre d'électrons de valence de l'atome central + nb de liaison simples − nb de liaisons doubles) $+ \frac{1}{2}$ (nb de charges négatives − nb de charges positives).

exemple: NH_4^+

$(p+n) = 1/2 (5 + 4 - 0) + 1/2 (0 - 1) = 9/2 + (-0,5) = 4.$

donc $p = 0.$

Géométrie moléculaire

p + n	Figure géométrique
2	segment de droite
3	triangle
4	Tétraèdre
5	Bipyramide trigonale
6	Octaèdre.

Chap 5. Nomenclature en chimie organique :

I- Chimie organique,

C'est quoi ?

Branche de la chimie qui étudie les composés organiques

Composés organiques ?

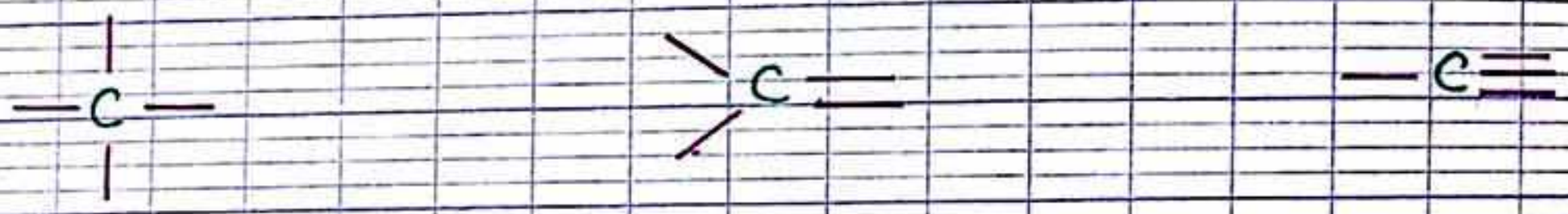
Composés contenant principalement C et H, mais aussi O, N, S, P...

II- Atome du carbone,

Carbone. 4 é de valence.

⇓

4 liaison.



Représentation plane des composées organiques

Formule brute :

Nature des éléments et le nombre d'atomes présents dans la molécule

exemple : Benzène C_6H_6.

Formule semi-developpée :

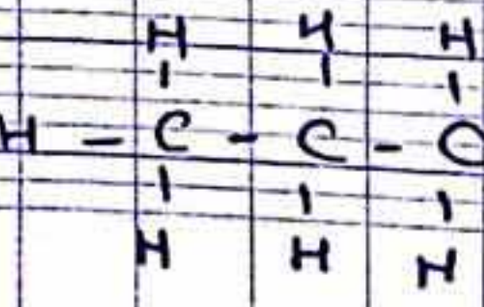
des liaison C-H sont condensées en CH_n

la liaison C=C sont représentées par un trait, double par 2 traits et tiple par 3 traits.

exemple : Pentane : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

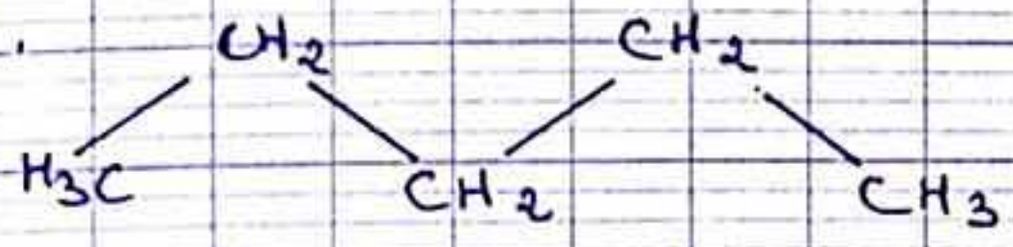
Formule développée :

Elle fait apparaître toutes les liaisons chimiques.



Formule topologique:

On ne présente pas les atomes de C ni les atomes H.
C-C sont représentées par un trait oblique. Les C sont situés à l'intersection de deux segments. La liaison double est représentée par deux segments parallèle.

Pentane: 

Nomenclature:

L'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (IUPAC) à fixé les règles de la nomenclature.

⇓

Déterminer le nom d'une molécule connaissant sa structure et trouver la structure d'une molécule connaissant son nom.

Le nom d'un composé organique comprend trois parties

Préfixe	Unité structurale Fondamentale	Suffixe.
Regroupe tous les substituants classés par ordre alphabétique et portant chacun l'indice de son emplacement.	Indique le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale la plus longue et qui contient le groupement fonctionnel	Désigne la fonction principale présente sur l'unité Structurelle Fondamentale.

2, 3, 5 - trimethylheptane

Hydrocarbures :

Ce sont des composés organiques constitués uniquement de C et de H. On les classe selon :

Hydrocarbures

- Hydrocarbures acycliques
  - Hydrocarbures saturés → Alcanes
  - Hydrocarbures non saturés (=, ≡)
    - → Alcènes (=)
    - → Alcynes (−+≡)
- Hydrocarbures cycliques

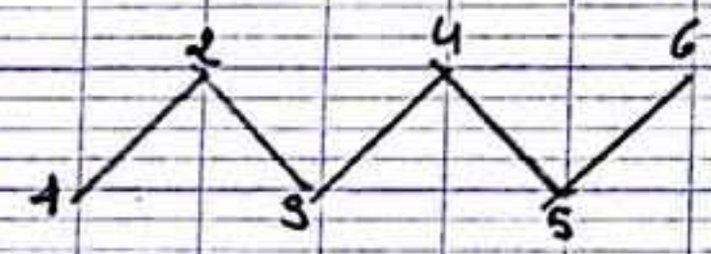
Hydrocarbures saturés / Alcane

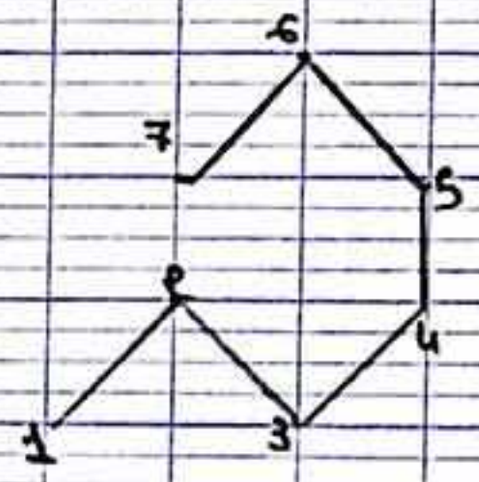
→ Alcane simple,

Formule brute C_nH_{2n+2} ; le suffixe est « ane ».

Toutes les liaisons sont simples, C−C et C−H.

exemple :





→ Groupe Alkyle,

L'Enlèvement d'un atome d'hydrogène à un alcane produit le groupe alkyle de symbole général R.

Les groupes sont nommés en remplaçant la terminaison « ane » de l'alcane par -yle.

CH_4 méthane ⇓ CH_3 méthyle

CH_3-CH_3 éthane ⇓ CH_3CH_2 éthyle

⇒ Alcane Ramifié.

Règles de l'IUPAC pour nommer un alcane à chaîne ramifiée on détermine.

♥ La chaîne principale, c'est celle qui contient le plus grand nombre d'atomes de carbone.

♥ Les substituants: on nomme ces groupes alkyles avec supression de «e».

♥ On numérote les carbones de la chaîne principale de façon à ce que les carbones portant les groupes alky les aient les plus petits possible.

Remarques.

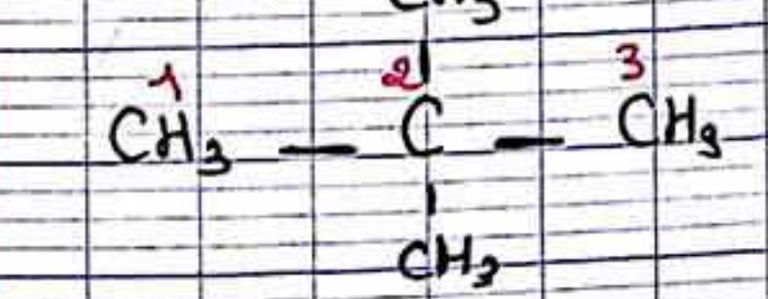
1- S'il existe 2, 3, 4, ... groupes substituants identiques, on utilise les préfixes di, tri, tétra, ...

2- S'il existe des groupes alkyles différents, ils sont énoncés dans l'ordre aphabétique.

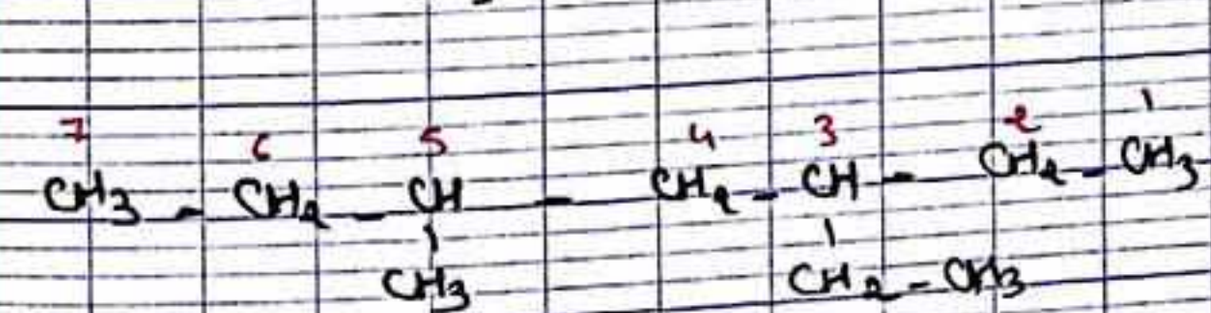
3- Lorsque les indices des groupes alkyles sont les mêmes dans les 2 sens de numérotations le premier nommé recevra l'indice le plus petit.

4- Les chiffres et les lettres sont toujours séparés par des traits d'union.

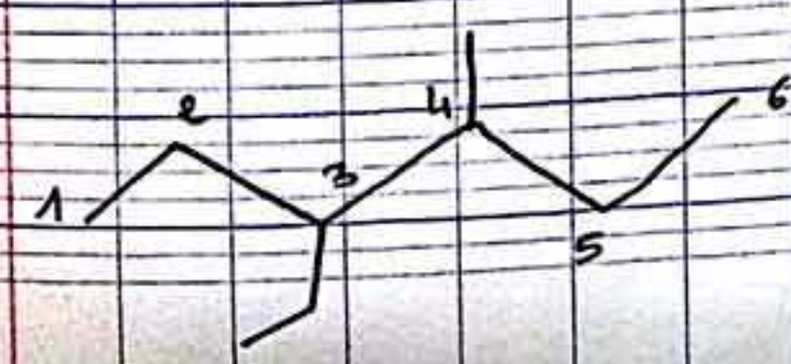
5- Les chiffres sont séparés par des virgules.



2, 2 - diméthyl propane.



3 - Ethyl - 5 - méthyl heptane



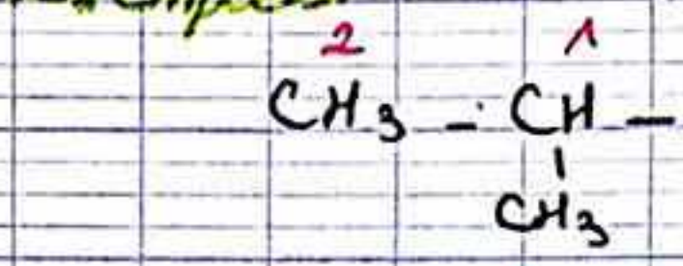
3 - Ethyl - 4 - méthyl hexane

le nom de l'alcane acyclique ramifié est donné en suivant les indications présentés ci-dessous,

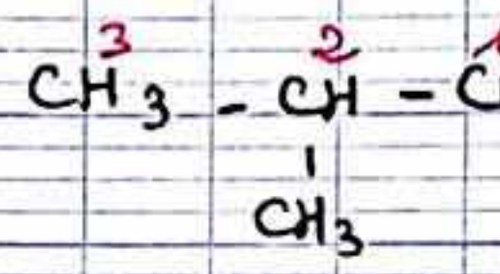
Groupes alkyles complexes,

Ce sont des groupes alkyles portant eux-mêmes des groupes alkyles plus petits

Exemples:



Isopropyle ou 1-méthyléthyle



Isobutyle ou 2-méthylpropyle

Ils ont des noms usuels, sinon, ils sont nommés en choisissant la chaîne latérale la plus longue, le carbone attaché à la chaîne principale porte le numéro 1.

Hydrocarbures acycliques insaturés,

Un hydrocarbure est dit insaturé s'il possède au moins une liaison C=C ou C≡C triple

1- Alcènes,

Hydrocarbure insaturé non cyclique de formule générale C_nH_{2n} contenant une double liaison C=C.

Nomenclature des alcènes,

- On identifie la chaîne principale qui contient la double liaison, son nom est celui de l'alcane, sauf que le suffixe "ane" est remplacé par le suffixe "ène".
- On numérote la chaîne de façon à ce que le numéro du premier carbone de la double liaison soit le plus petit.
- Les préfixes sont les mêmes que pour les alcanes (substituants et leurs numéros).

Le nom de l'alcène est constitué du nom de la chaîne principale, précisant la position de la double liaison, le tout est précédé par le numéro et le nom des substituants.

Exemples:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH=CH_2$ 3-propylhept-1-ène.

s'il y a plusieurs doubles liaisons.

2 doubles liaisons Terminaison diène.

3 doubles liaisons Terminaison triène.

Exemple:

$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH}=\overset{4}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$ hex-1,4-diène.

Dénomination non systématique, $CH_2=CH_2$ éthylène.

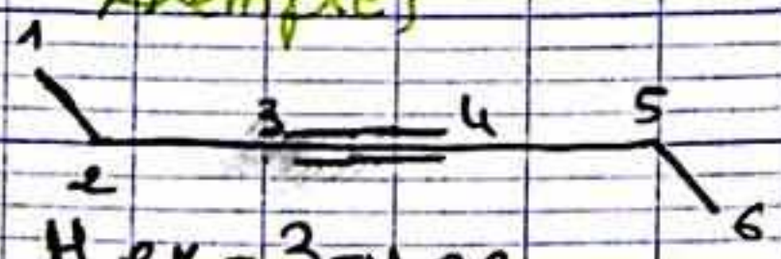
2=Alcynes, (et non éthène).

Hydrocarbures insaturés, de formule générale C_nH_{2n-2}, caractérisés par la présence $C\equiv C$

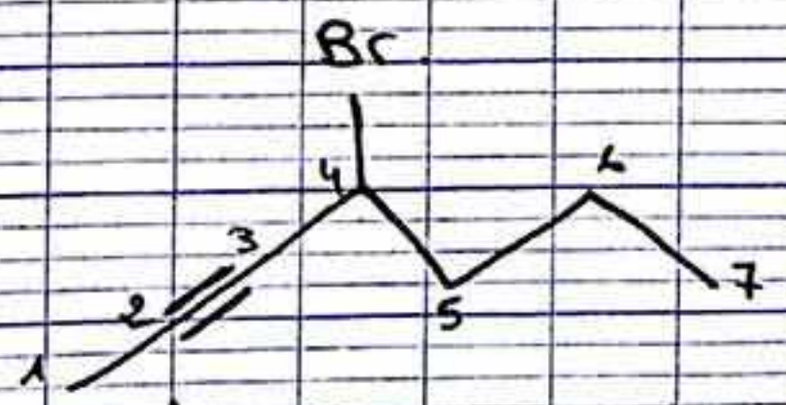
Nomenclature des alcynes

les règles IUPAC de nomenclature des alcènes s'appliquent aux alcynes, Sauf que, le suffixe -ène est remplacé par -yne.

Exemple:



Hex-3-yne



4-Bromo-hept-2-yne

s'il y a plusieurs triples liaisons,

2 triple liaisons ——→ diyne.

3 triple liaisons ——→ triyne

- Radicaux insaturés.
  - Radicaux avec double liaison.
    Terminaison : ényl (ényl dans le nom)
  - Radicaux avec triple liaison.
    Terminaison : ynyl (ynyl dans le nom).

$H_3\overset{1}{C} - \overset{2}{C} \equiv \overset{3}{C} - CH_3$ ⟹ But-2-ynyl

Hydrocarbures avec doubles et triples liaisons :

On utilise la terminaison ynyne.

des liaisons multiples ont les indices les plus bas.

S'il y a un choix, la double liaison à l'indice le plus bas.

Exemple :

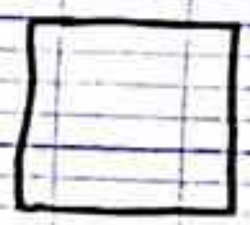
$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C} \equiv \overset{5}{C}H$ ⟹ pent-1-ène-4-yne

A- Hydrocarbures monocycliques saturés :

la formule générale : C_nH_{2n}

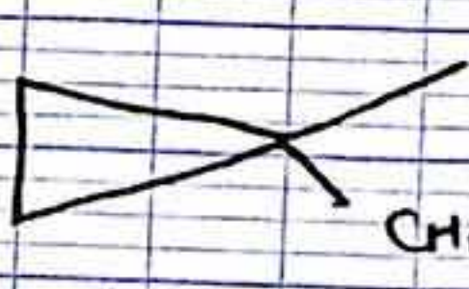
le nom des alcanes cycliques se forme en accolant le préfixe cyclo au nom de l'alcane de même nombre de carbone.

Exemple :



cyclobutane

cyclohexane



1-Ethyl-1-méthyl cyclopropane

B - Hydrocarbures monocycliques insaturés,

Comme un monocycle saturé avec une terminaison ène, diène ..., etc

Exemples :

Cyclohexène

Cyclohex-1,3-diène.

C- Hydrocarbures monocycliques aromatiques,

Un composé mono- ou polycyclique est aromatique lorsque,

1- Il possède des doubles liaisons alternées.

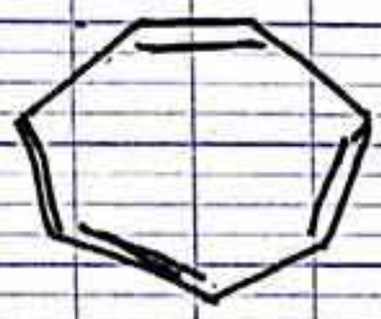
2- Il comprend $(4n+2)$ électron π ; n étant un nombre entier.

$(4n+2)$ électrons
π, Alternance

oui
oui

⇓

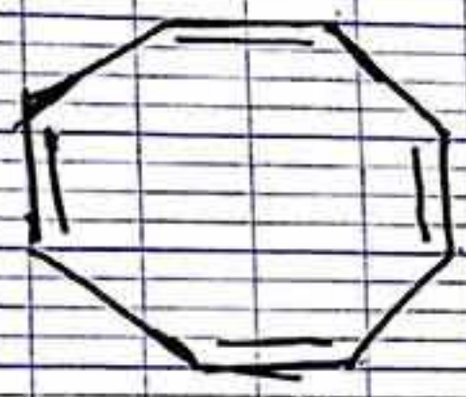
aromatique



oui
non

⇓

non aromatique



non
oui

⇓

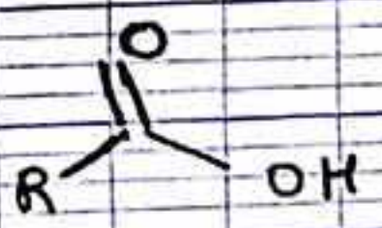
non aromatique.

des groupements fonctionnels / Fonctions,

C'est un groupement d'atomes auquel se rattache, au moins un hétéroatome (atome autre C ou H : O, N, S, P...) de carbone auquel est lié l'Hétéroatome est dit "carbone fonctionnel".

Fonction alcool, R - OH.

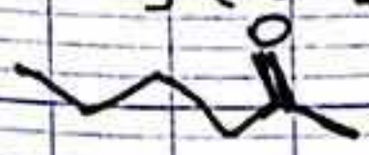
Fonction acide carboxylique,



- Si la méthode comporte un seul groupe fonctionnel, son nom sera obtenu en ajoutant, après le nom de l'hydrocarbure correspondant, un suffixe indiquant la nature de la fonction.

$CH_3 - CH_2 - OH$ Ethanol

$CH_3(CH_2)_5 - COOH$ Acide heptanoïque



hexan - 2 - one.

• Si une molécule possède plusieurs groupements fonctionnels, une des fonctions doit être placée en suffixe, toutes les autres en préfixe.

Détermination du nom d'une molécule comportant plusieurs groupements fonctionnels.

• la fonction prioritaire est désignée par un suffixe et les autres sont indiquées par un préfixe précédé d'indices de position.

• des suffixes de chaînes ("ane", "ène", "yne") sont placés avant le suffixe de la fonction prioritaire.

• la chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le carbone fonctionnel.

• le sens du numérotage de la chaîne principale est choisi de façon à attribuer au carbone fonctionnel, l'indice le plus petit possible.

Préfixes de fonctions non prioritaires.	Chaîne principale	suffixe ane, ène ou yne.	Suffixe de la fonction prioritaire

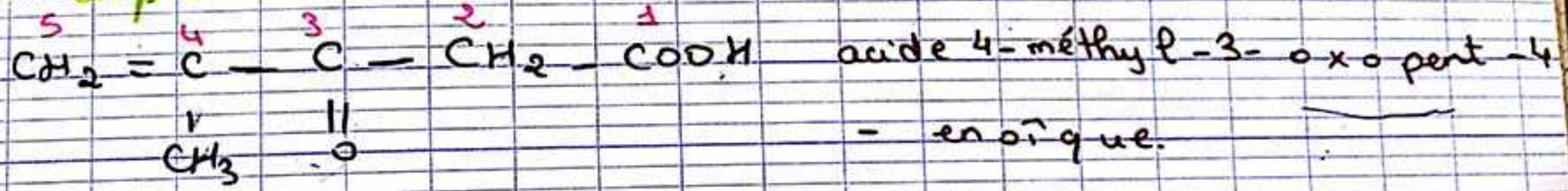
A B C D

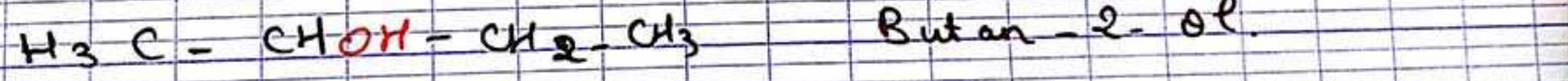
Le sens du numérotage de la chaîne doit s'effectuer par priorité décroissante

⇓

l'indice de position le plus petit à D, puis à C et enfin à A.

Exemples:


5 4 3 2 1
CH2 = C — C — CH2 — COOH
CH3
O
acide 4-méthyl-3-oxo pent-4-
- enoïque.


H3C - CHOH - CH2 - CH3
Butan-2-ol.

Chap 6 : Isomérie et Stéréochimie

Introduction,

Une molécule est caractérisée par l'enchaînement des atomes

Représentation des molécules,

Représentation plane des molécules (Voir chap précédent)

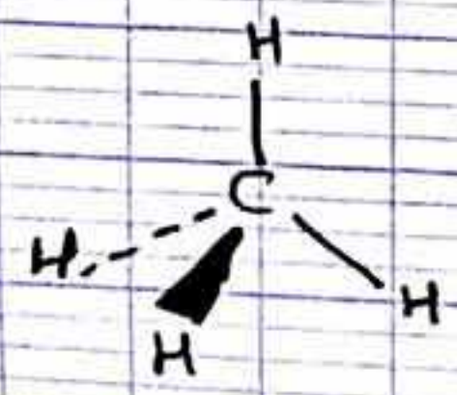
Représentation spatiale des molécules.

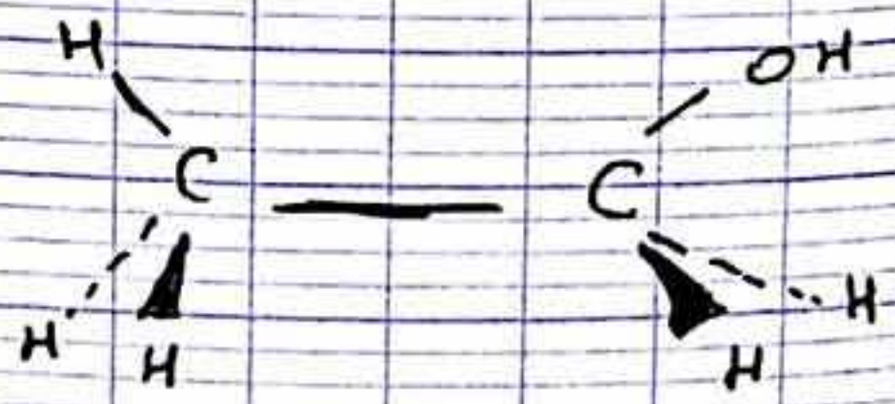
- Représentation de CRAM.
- Représentation en perspective Cavallière.
- Représentation de Newman.
- Représentation de fichier.

Représentation de CRAM,

-Un trait normal indique une liaison dans le plan

- Un trait pointillé indique une liaison en arrière du plan.
- Un trait gras triangulaire indique une liaison en avant du plan.

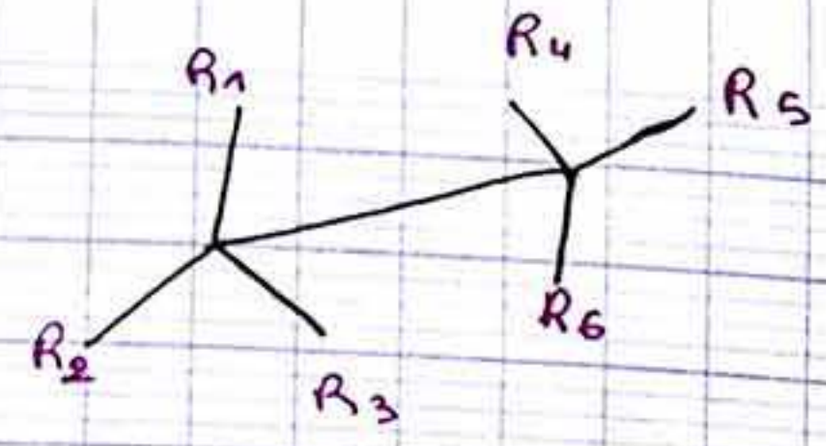




Représentation en perspective cavalière,

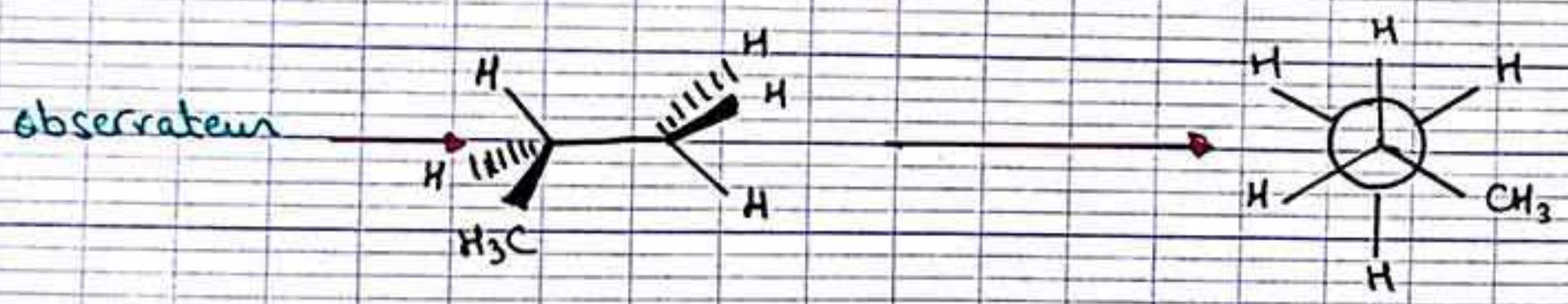
→ des traits verticaux ou horizontaux représentent des liaisons dans le plan de la feuille.

→ des traits obliques représentant des liaisons à l'extérieur du plan de la feuille (sans préciser à l'avant ou à l'arrière).



Représentation de New man:

- d'observateur regarde une molécule suivant une liaison choisie comme liaison de référence.
- d'atome de la liaison de référence le plus proche de l'observateur est représenté par un point, le plus éloigné par un cercle.
- des liaisons issues du premier atome partent du point symbolisant cet atome, les liaisons issues du deuxième atome partent de la circonférence du cercle.



Représentation de fischer:

C'est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnelle

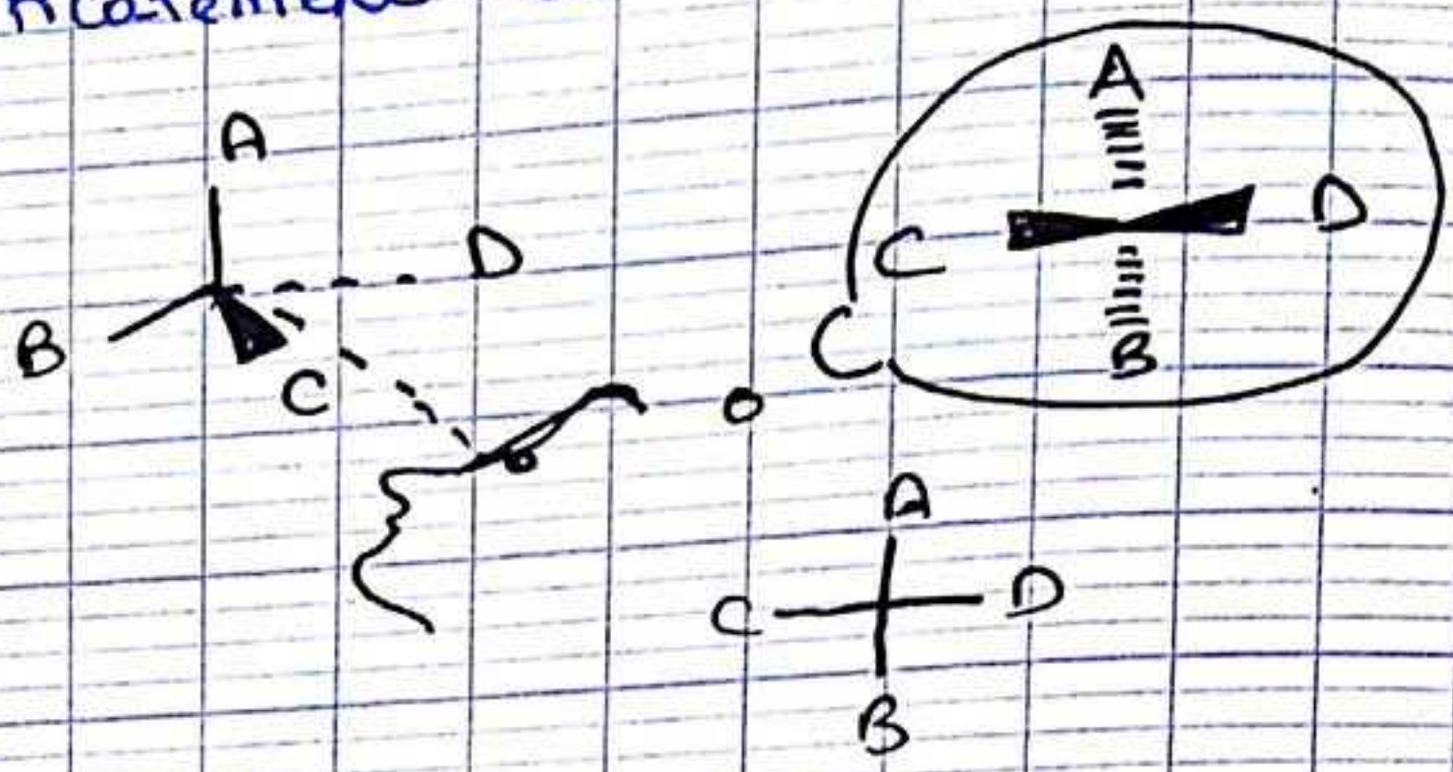
→ Toutes les liaisons sont représentées comme des lignes horizontales ou verticales.

→ la chaîne carbonée principale se situe sur la ligne verticale.

→ les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.

→ les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.

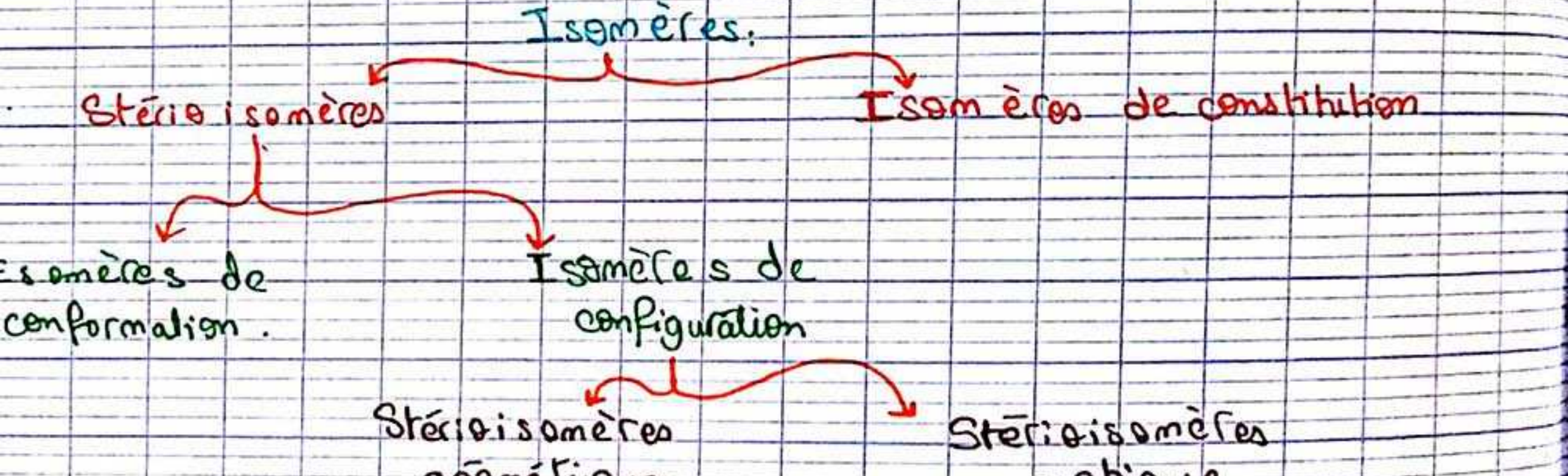
→ La chaine carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.



Notion d'isomérie.

Définition,

Deux isomères sont deux molécules de même formule brute et non superposable. On distingue deux grandes familles d'isomères :



Isomérie de constitution.

Deux isomères de constitution ou de structure ont même formule brute mais des formules planes différentes.

On distingue 3 types d'isomérie de constitution.

Isomérie de chaîne	l'enchaînement des carbones est différentes	butane / 2-méthylpropane
Isomérie de position.	les fonctions chimiques sont pas aux mêmes positions.	propan-1-ol / propan-2-ol
Isomérie de fonction;	les fonctions chimiques sont différentes.	propan-1-ol / méthyléthyloxyde.

Stéréoisomère(s)

Deux stéréoisomères ont la même formule développée plane, mais différent par l'arrangement tridimensionnel des atomes.

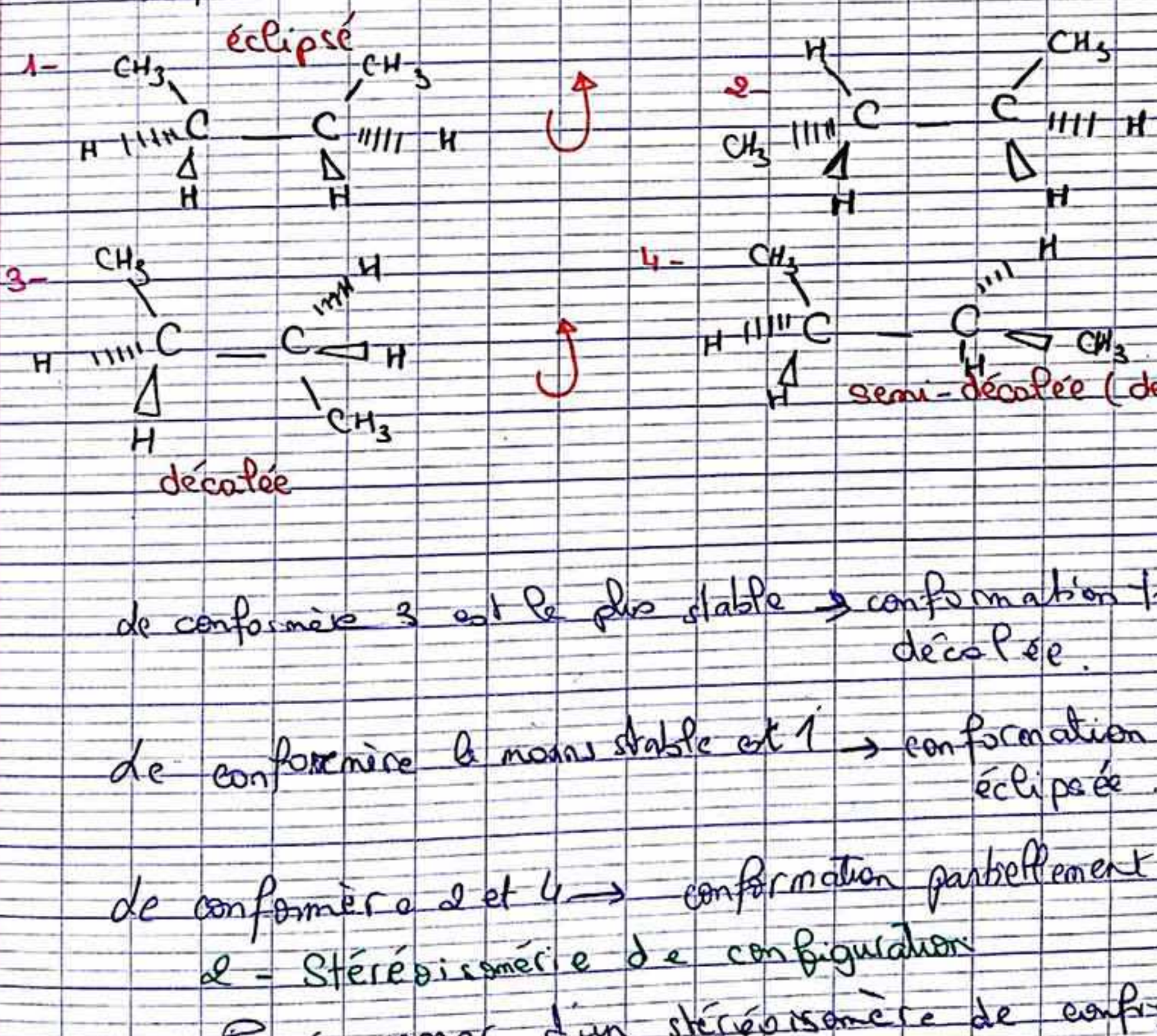
Il y'a deux types de stéréoisomère:

1- Stéréoisomère de la conformation:

Deux isomères représentent la même molécule, dans des dispositions spatiales et état d'énergie différents.

On peut passer d'un conformère à l'autre sans rupture de liaison.

Exp, butane.



le conformère 3 est le plus stable → conformation totalement décalée.

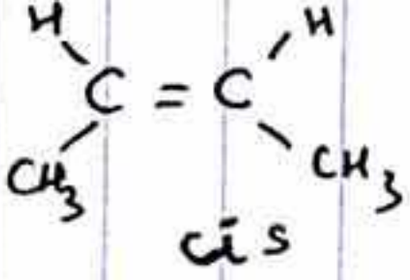
le conformère le moins stable est 1 → conformation totalement éclipsée.

les conformère 2 et 4 → conformation partiellement éclipsée.

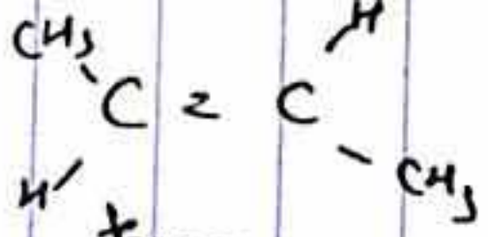
2- Stéréoisomérie de configuration:

Pour passer d'un stéréoisomère de configuration à un autre il faut casser des liaisons. Ce sont des molécules différentes.

On distingue deux types d'isomérie de configuration



cis- but-2- ène



trans- but-2-ène

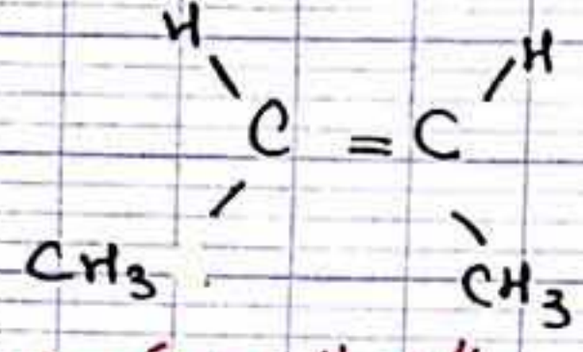
A - Isomérie géométrique.

Une isomérie géométrique ne peut exister que dans les composés possédant une double liaison ou un cycle.

→ Isomérie cis et trans,

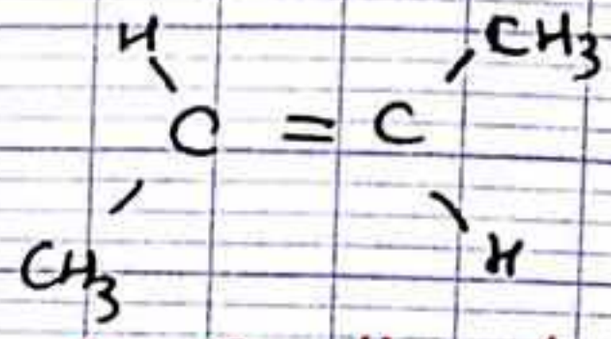
Exp: but-2-ène.

Les deux isomères géométriques possibles sont:



Isomérie "cis"

Les deux H et les deux CH_3 sont de même côté de la double liaison.



Isomère "trans"

Les substituants identiques sont de part et d'autre de la double liaison.

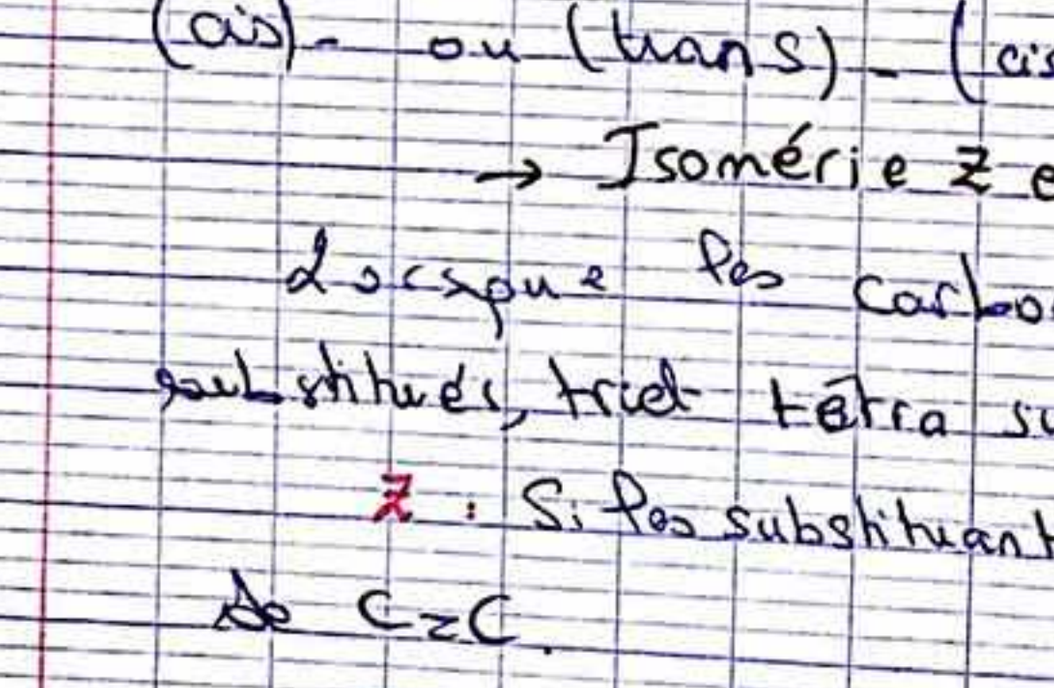
N.B: La configuration de la molécule est indiquée en faisant précéder son nom de nomenclature internationale par (cis)- ou (trans)- (cis-but-2-ène / trans-but-2-ène).

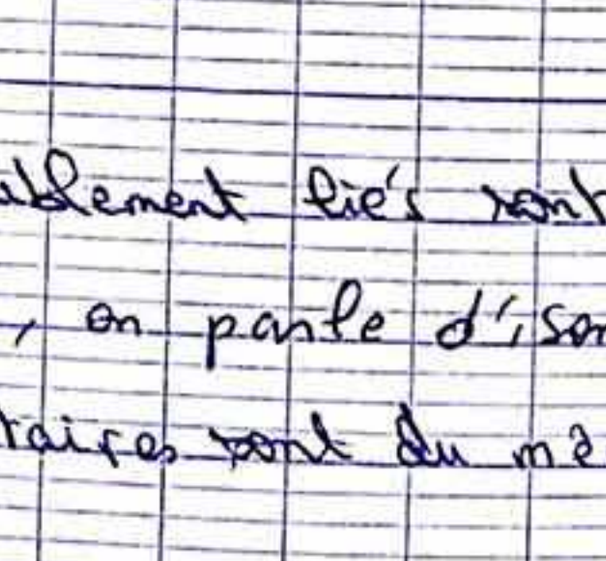
→ Isomérie Z et E;

Lorsque les carbones doublement liés sont différemment substitués, tri- et tétra substitués, on parle d'isomérie Z et E.

Z: Si les substituants prioritaires sont du même côté de C=C.

E: Si ces deux substituants sont de part et d'autre de C=C.





La priorité des substituant est déterminée par les règles de CAHN. PRELOG et INGOLD (CPI) qui classent les substituants en respectant l'ordre de priorité suivant,

Règle 1: Plus le numéro atomique de l'atome relié à l'atome de carbone doublement lié est elevé, plus le substituant est prioritaire.

Ex: $I > Br > Cl > F$; $-OH > -CH_3$.

Règle 2, Si deux atomes ayant même numéro atomique sont fixés sur le même atome de carbone, on examine les atomes du deuxième rang auxquels ils sont liés et la règle 1 s'applique.

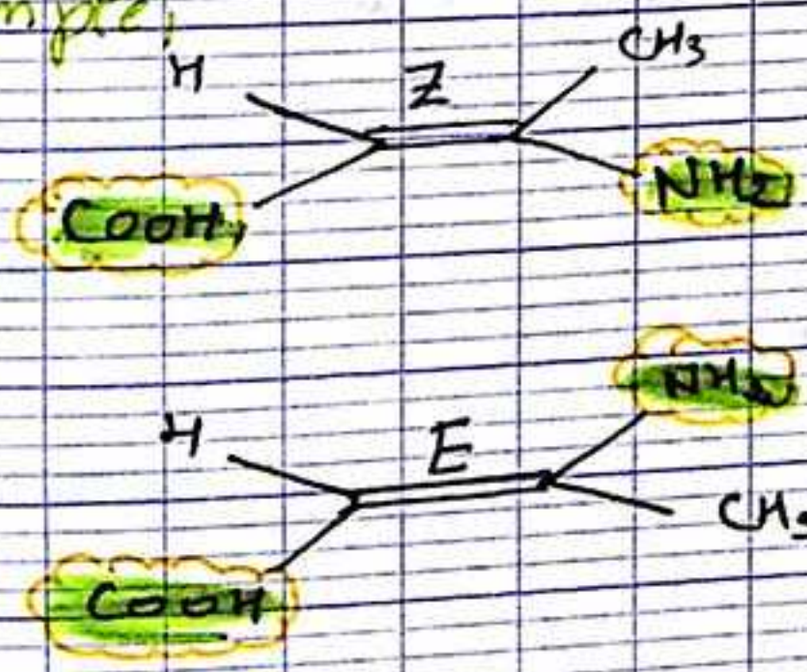
Ex: $-OCH_3 > -OH$; $-CH_2-CH_3 > -CH_3$; $-NHR > NH_2$

Règle 3, Si un atome de carbone porte un atome doublement (ou triplement) lié, ce dernier intervient pour deux (ou trois) fois.

Ex, $-COOH > -CHO > -CH_2OH$;

$-C \equiv N > -C(=NH)-NH_2$.

Exemple,

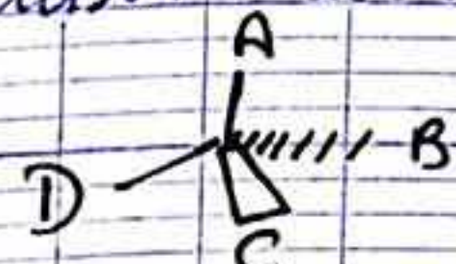


B - Isomérie optique.

L'isomérie optique se produit au tour d'un carbone asymétrique

- Carbonne asymétrique.

C'est un carbone qui forme 4 liaisons avec des atomes ou groupes d'atomes différents.



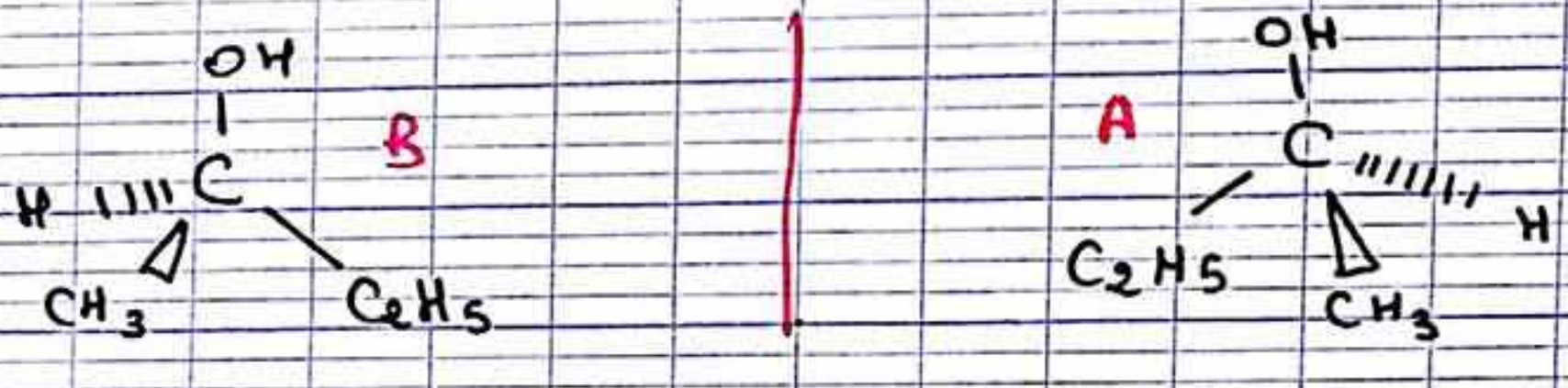
- Chiralité.

Une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.

Une molécule possédant un carbonne asymétrique est chirale.

Elle ne peut pas se superposer à son image dans un miroir plan

A et B sont des énantiomères.



Enantiomères.

① Deux isomères optiques sont des énantiomères s'ils sont image l'un de l'autre dans un miroir qu'ils ne sont pas superposables.

N.B. Les molécules dont l'image miroir lui est superposable est dite achiral.

Une molécule achirale possède un plan ou un point de symétrie

molécule achirale (identique!)
image miroir superposable.

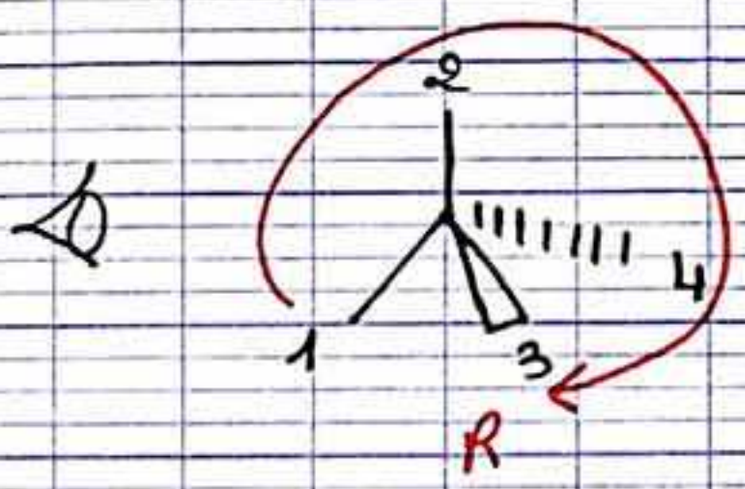
Configuration absolue du carbone asymétrique (R/S)

La détermination de la configuration absolue du carbone asymétrique fait appel aux règles de CAHN, PRELOG et INGOLD (CIP1).

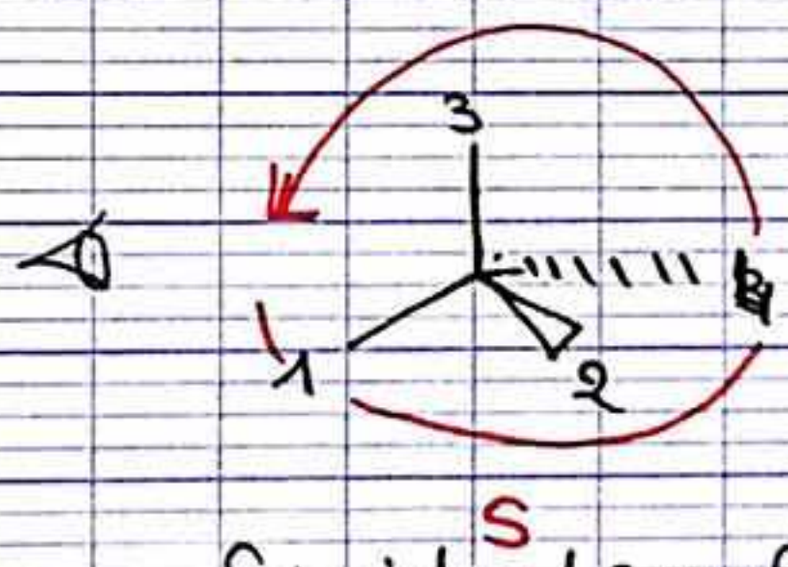
Les quatres substituants sont classés par ordre de priorité d'après la molécule sous sa représentation spatiale est placée de telle façon que le substituant classé le dernier soit vers l'arrière.

des trois autres sont dirigés vers l'observateur.

Si on passe du n°1 au n°2 puis 3 dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens inverse, on a la configuration (R) ou (S).

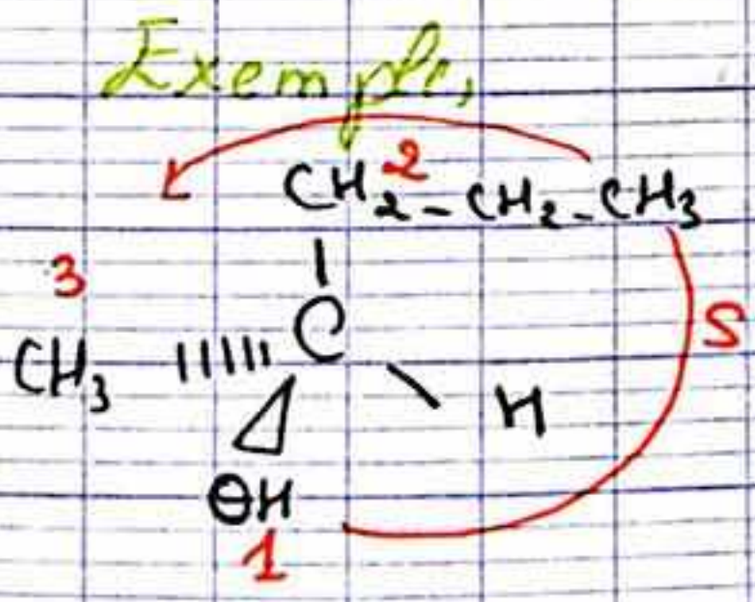


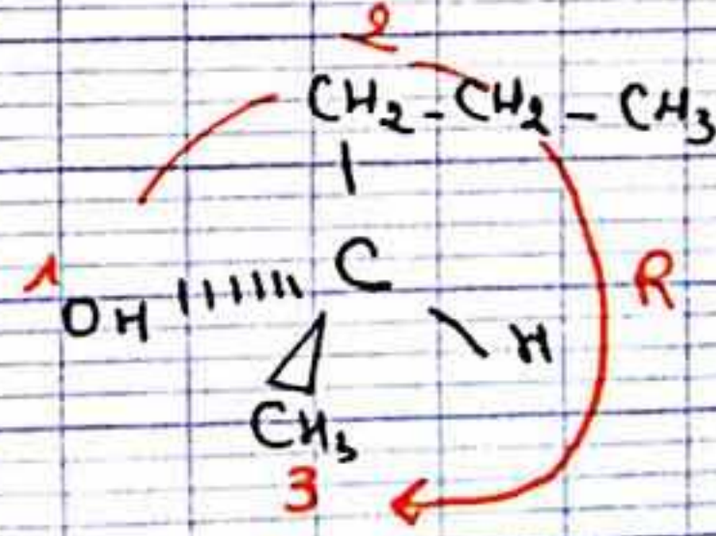
Rectus (droit)



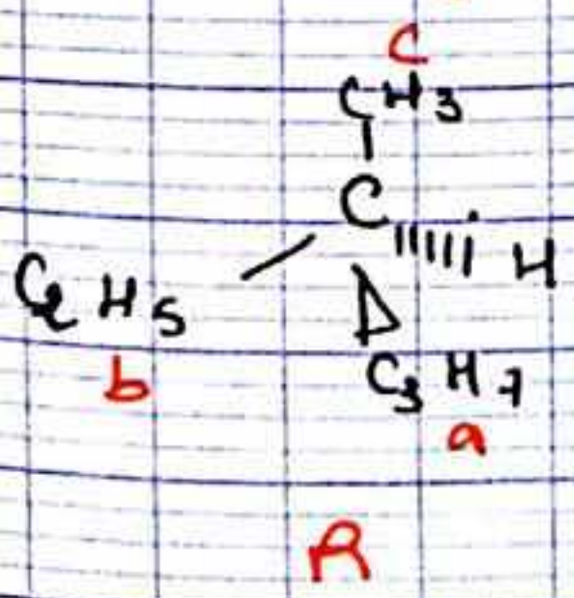
Sinister (gauche)

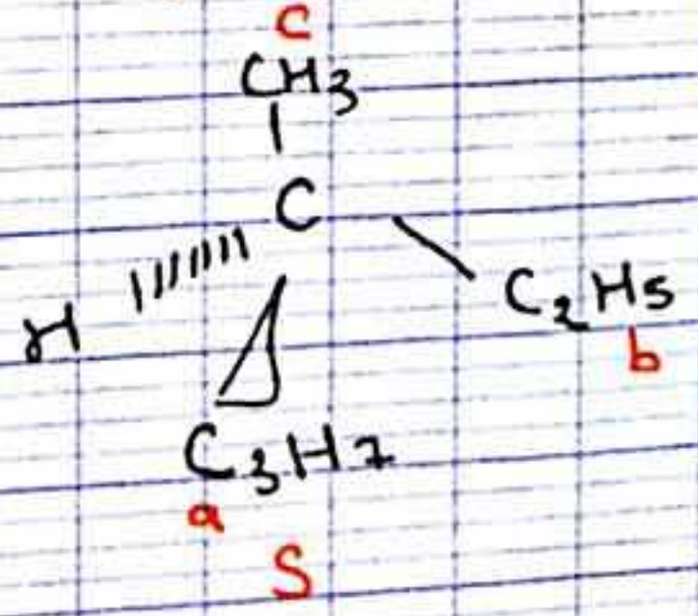
Exemple,





d'image dans un miroir d'un C* (R) est un C* (S).





N.B. Une structure possédant plusieurs atomes asymétriques peut éventuellement être achirale (appelée structure possède alors un ou plusieurs plans ou centres de symétrie)

Si une molécule possède n carbones asymétriques.
Il aura au maximum 2^n isomères optiques et 2^{n-1} couples énantiomères.

Cas de $2C^*$: RR | SS
SR | RS

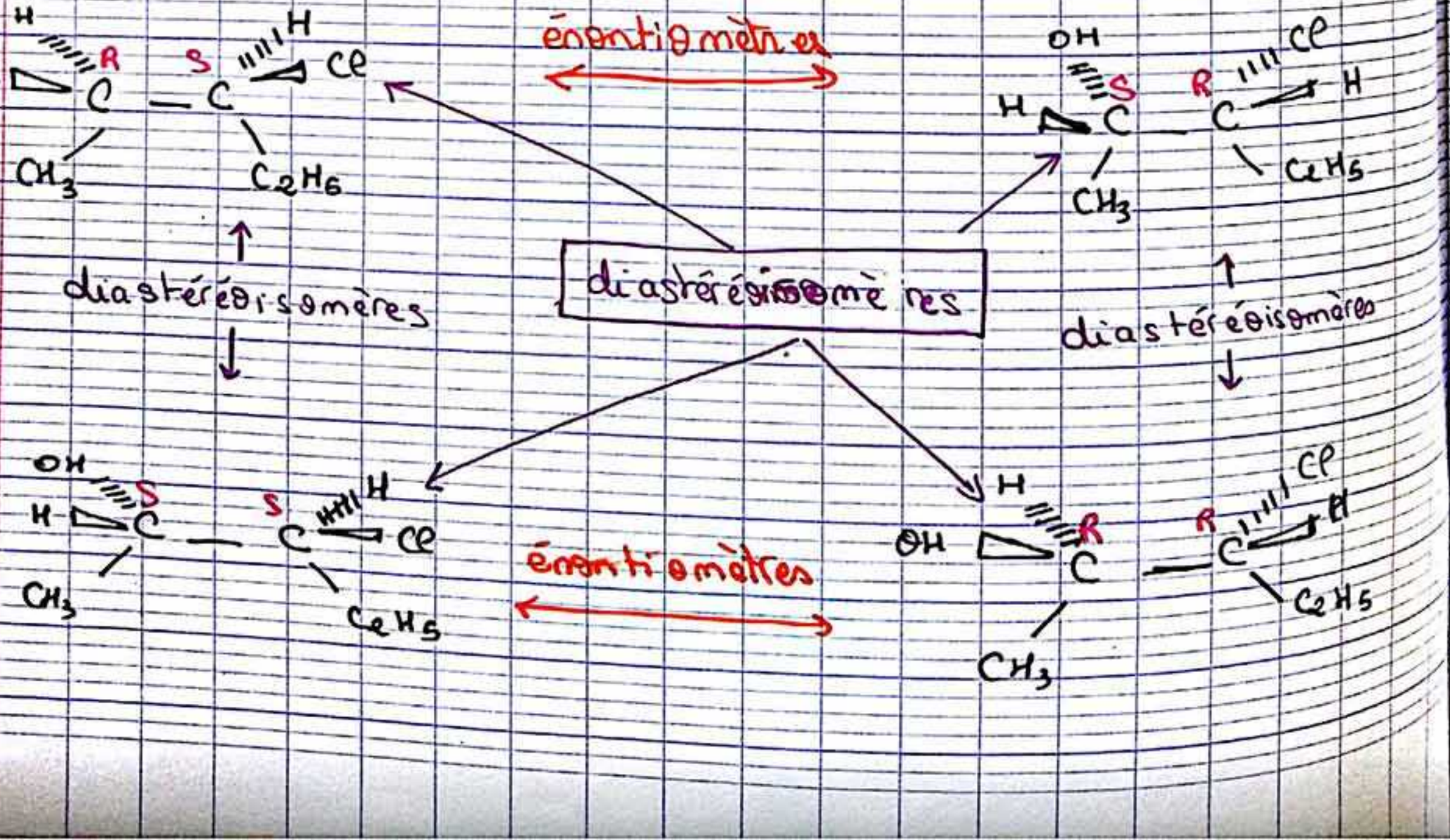
2^2 isomères optique.
2^1 couples d'énantiomères.

Cas de $3C^*$: RRR | SSS
RRS | SSR
RSR | SRS
SRR | RSS

2^3 isomères optique
2^2 couples d'énantiomères.

Diastéréoisomères.

Deux isomères optiques d'une molécule possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques sont des diastéréoisomères s'ils ne sont ni superposables, ni images l'un de l'autre dans un miroir.

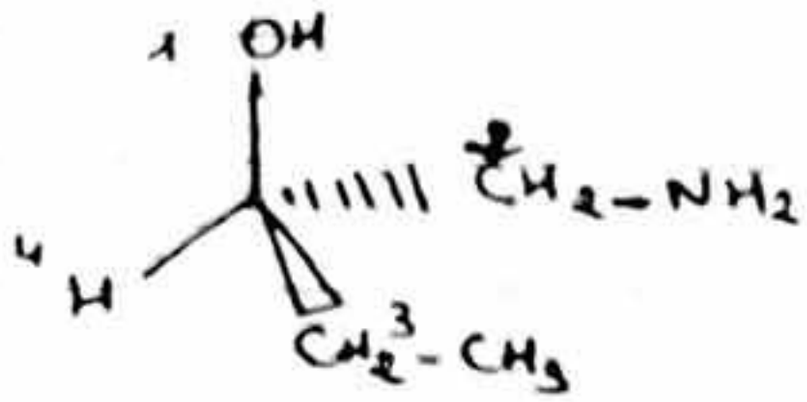


4 couples de diastéréoisomères [(R,R);(R,S)] ; [(R,S);(R,R)] ; [(R,S);(S,S)] et [(S,R);(S,S)].

Exercice 5.

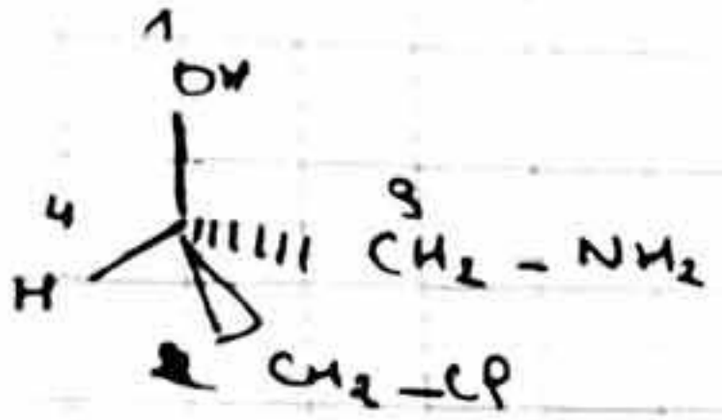
Donner la configuration absolue des composés a et b.

a-



R

b-



S

Classer les composés suivants groupes d'isomères de constitution.

a- $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$

b- $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

c- $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - CH_3$

d- $CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OH$

e- $CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3$

f- $CH_2 = CH - CH_2 - OH$.

Chap III : Chimie minérale :

Cristallographie.

C'est la science qui étudie les cristaux et les structures cristallines.

Etat cristallin.

Etat de la matière.

- Etat gazeux → Désordonnée
- Etat liquide → Désordonnée, Condensé
- Etat solide → Condensé, Ordonnée, Etat cristallin; Désordonnée, Etat amorphe

- Solide amorphe
  - plastique
  - verres

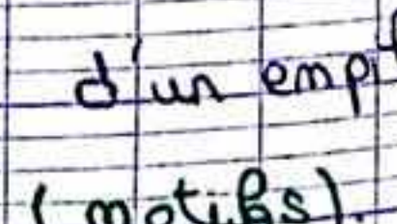
→ Solide désordonné

→ isotrope, propriétés physico-chimique identique dans toutes les directions.

- Solide Cristallin
  - métaux
  - céramique.

→ Solide ordonné

→ anisotrope, isotrope le long d'une direction.



Structure cristalline.

- Cristal.

Solide a structure périodique, formé d'un empilement ordonné d'atomes, des molécules ou d'ions (motifs).

- Maille.

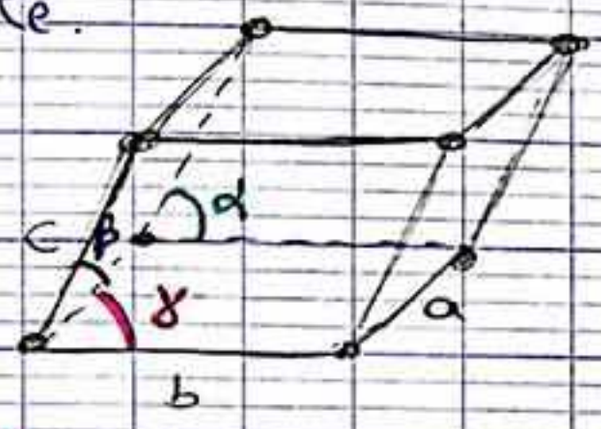
Le plus petit parallélépipède qui se repète par translation selon un réseau régulier pour former le cristal. Elle est définie par :

• Le vecteurs (a, b et c) et leurs modules.

• des angles α, β et γ

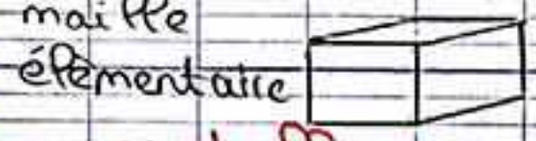
• **Noeud :**

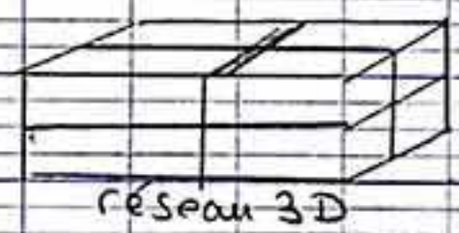
C'est la position occupée par une particule dans la maille.



• **Reseau :**

de réseau cristallin est le resultat de la répétition, dans les trois directions de l'espace, de la maille cristalline élèmentaire.





Systèmes cristallins.

Il existe 7 systèmes cristallins, qui sont décrit apartir de la maille cristalline élèmentaire en combinant les différentes relations entre les paramètre a, b, c et les angles α, β, γ.

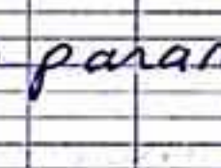
Différents types de mailles.

Il ya deux sortes de mailles, simple et multiple

• **maille simple.**

Une maille simple ou **primitive** et notée P. contient seulement des noeuds au x sommets de la maille.

→ contient 1 noeud par maille (8 noeuds qui compte chacun pour 1/8).

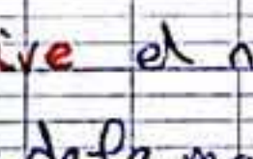


• **maille multiple.**

Il y a 3 types de maille multiple,

→ maille centrée et est notée I.

Cette maille contenant 2 noeud par maille 1 au sommets (8 x 1/8) et 1 au centre (1).

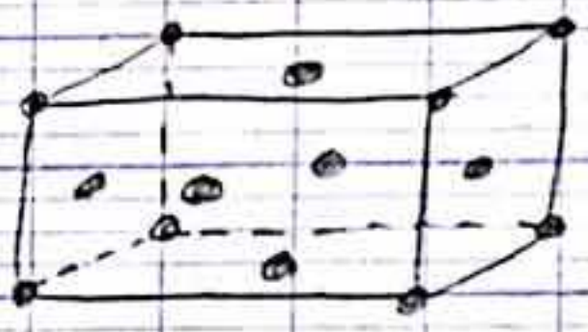


atome, molécule, ion = motif

→ maille ayant les deux faces opposées centrée et est notée C.

Cette maille contient 2 noeud par maille
1 au sommets ($8 \times \frac{1}{8}$).
et 1 au centre de deux faces ($2 \times 1/2$).

→ maille à faces opposées centrée et est notée F.
Cette maille contient 4 noeud par maille
1 au sommets ($8 \times 1/8$)
et 3 au centre des faces ($6 \times 1/2$).



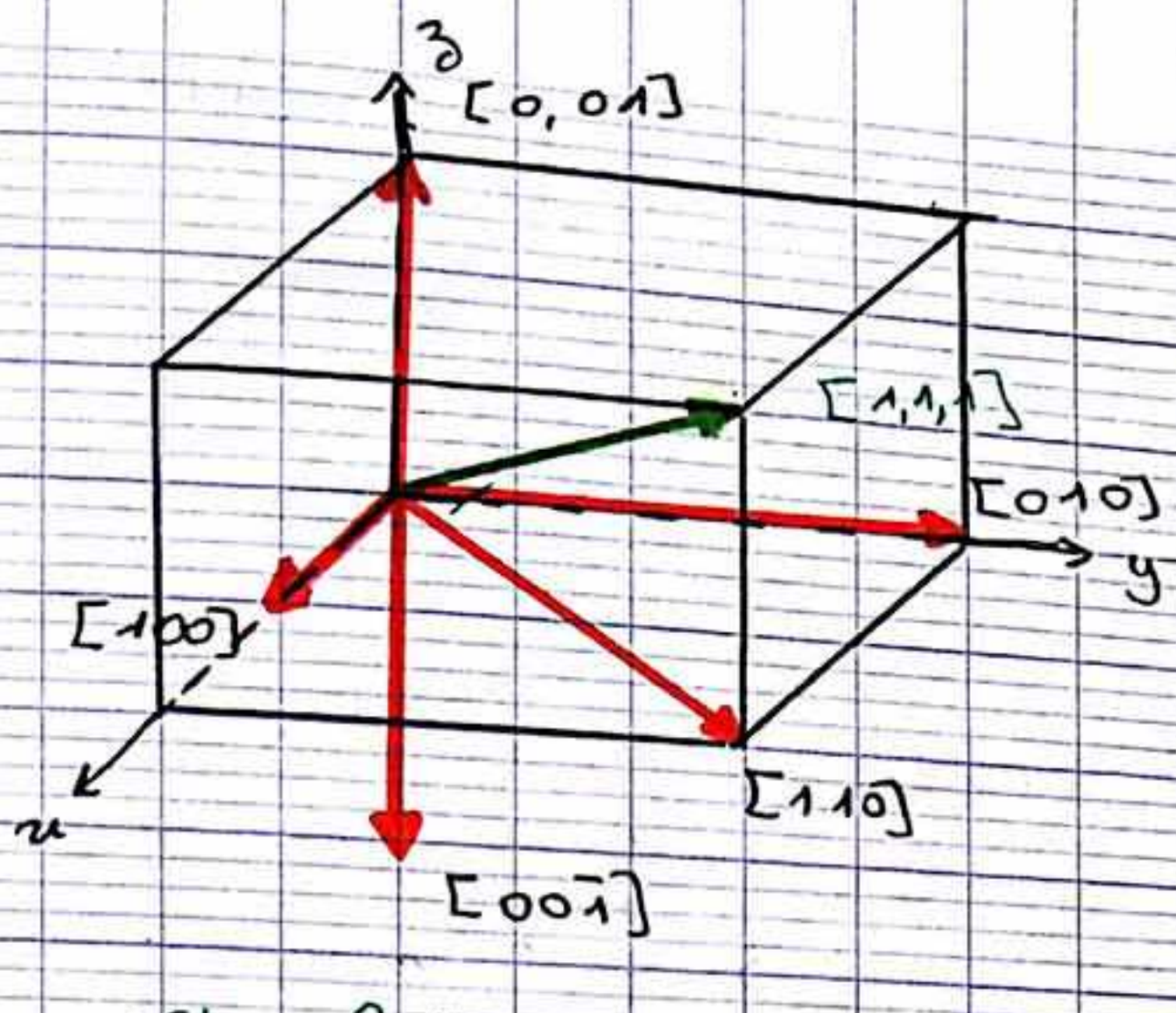
Reseaux de Bravais.

La combinaison des 7 systèmes cristallins et les modes des réseaux P, I, C et F génèrent les 14 types de réseaux qu'on appelle reseaux de Bravais.

Direction et plans cristallographiques.

Direction ou rangée.

Une direction ou une rangée cristallographique est une droite qui passe par le noeud de coordonnées (u v w)
Les indices u, v, w sont premiers entre eux. Ils peuvent être +, − ou nuls.
Une rangée quelconque dans une maille peut être déterminée en faisant passer par l'origine une droite qui lui est parallèle.
Une rangée désigne l'ensemble des droites parallèl



Plan réticulaire:

Tout plan passant par trois noeuds du réseau constitue un plan réticulaire pour indexer les plans réticulaires on utilise les indices de miller (h k l)

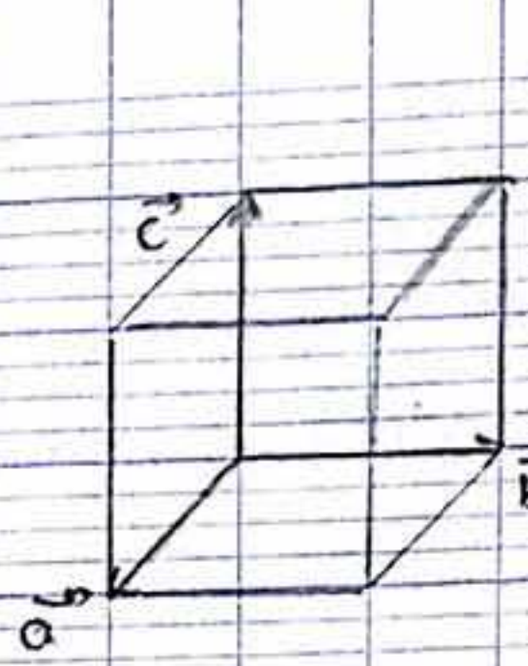
h, k et l sont des entiers positifs, négatifs ou nuls. Les indices de Miller (h,k,l) sont tels que le plan correspondant coupe les axes de référence de la maille en trois points (X, Y, Z).

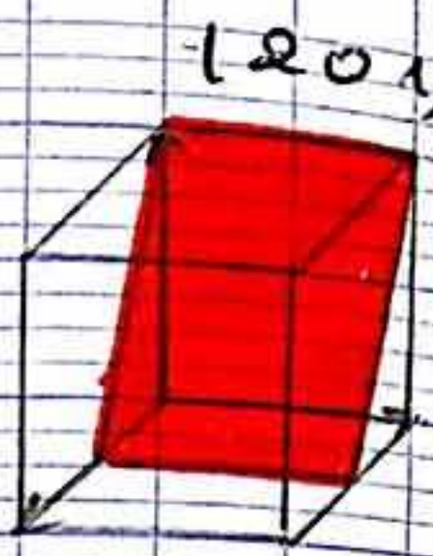
→ determination de h, k et l:

Les indices h, k et l s'obtiennent en prenant les inverses de X, Y et Z en les multipliant par n (entier) de manière à ce que h, k et l soient entiers et le plus petit possible:

Exemples

Coordonnées			Inverses des longueurs			Indice de Miller h, k, l		
1/2	1/2	1/2	2	2	2	1	1	1
1/2	0	1	2	0	1	2	0	1





Equipement compact.

On considère les atomes comme des sphères indéformables de rayon r.

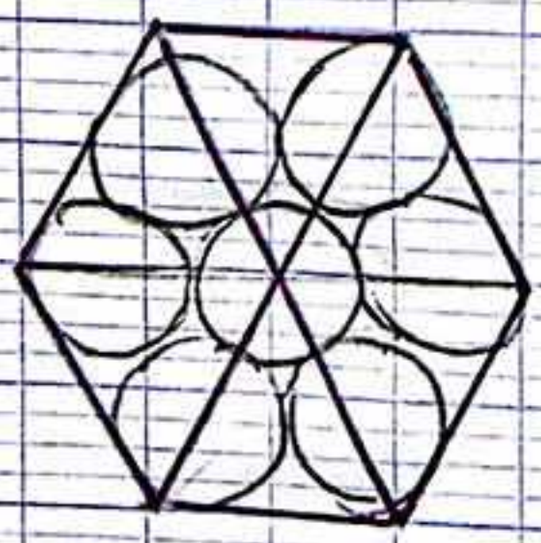
L'empilement le plus compact possible est obtenu lorsque les sphères sont tangentes (couche A)

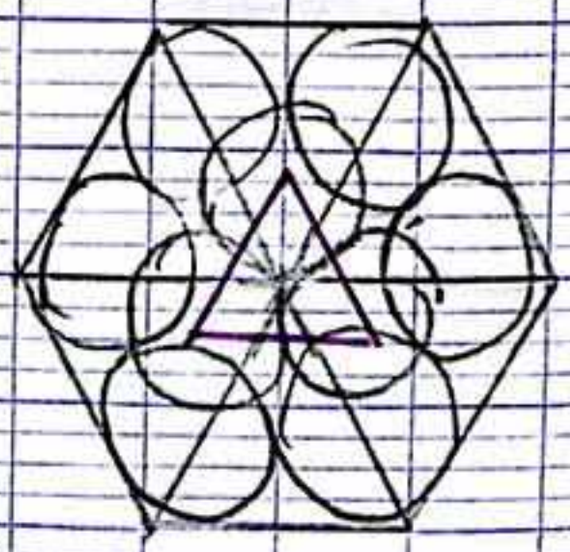
Une sphère est entourée au max de 6 autres dont le centre forme un hexagone régulier.

Leurs centres forment des triangles équilatéraux de $a = 2r$ et elles laissent entre elles des sites situés au centre des triangle.

Vu la taille des atomes, pour la couche B les atomes ne peuvent occuper qu'un site sur deux de la couche A.

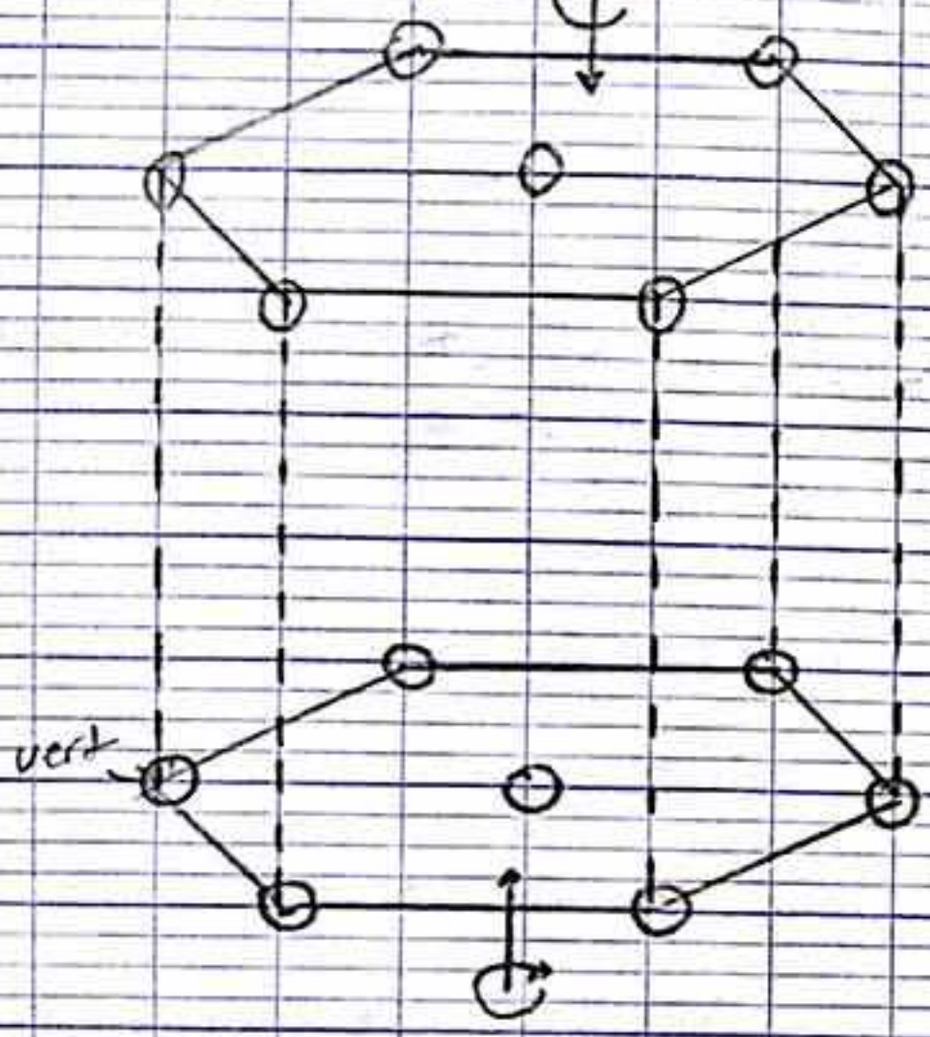
La troisième couche C peut être disposée de deux façons:

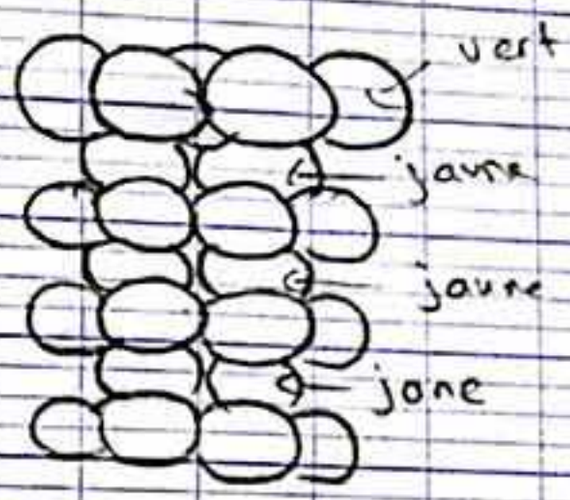




Empilement compact ABAB...

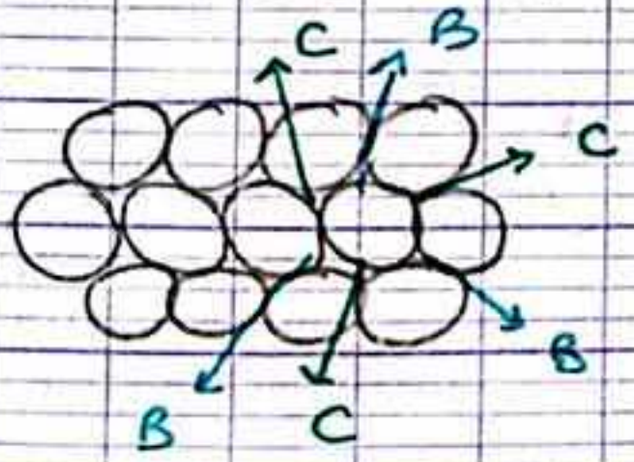
des sphères de A et C sont sur la même verticale. C'est l'empilement ABAB... qui définie la structure hexagonale compact (HC).

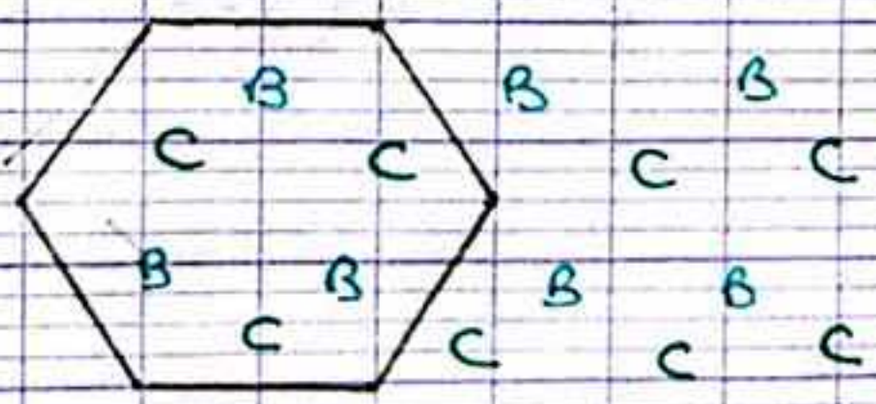




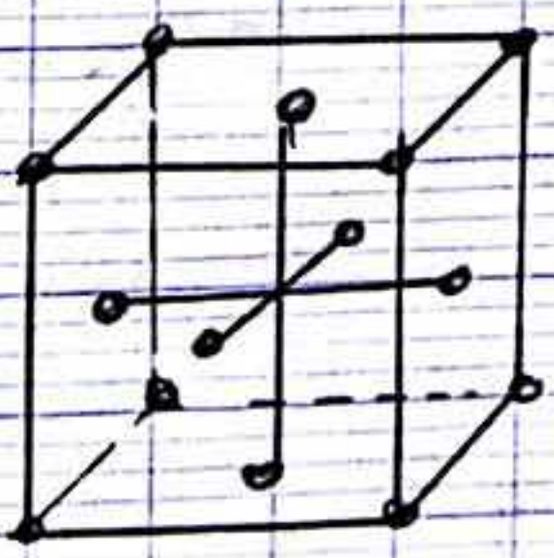
Empilement compact ABC ABC...

des sphères de la couche C occupent les creux de la couche A non occupés par la sphère B.





On parle alors d'empilement ABC ABC... et de la maille cubique faces centrées.

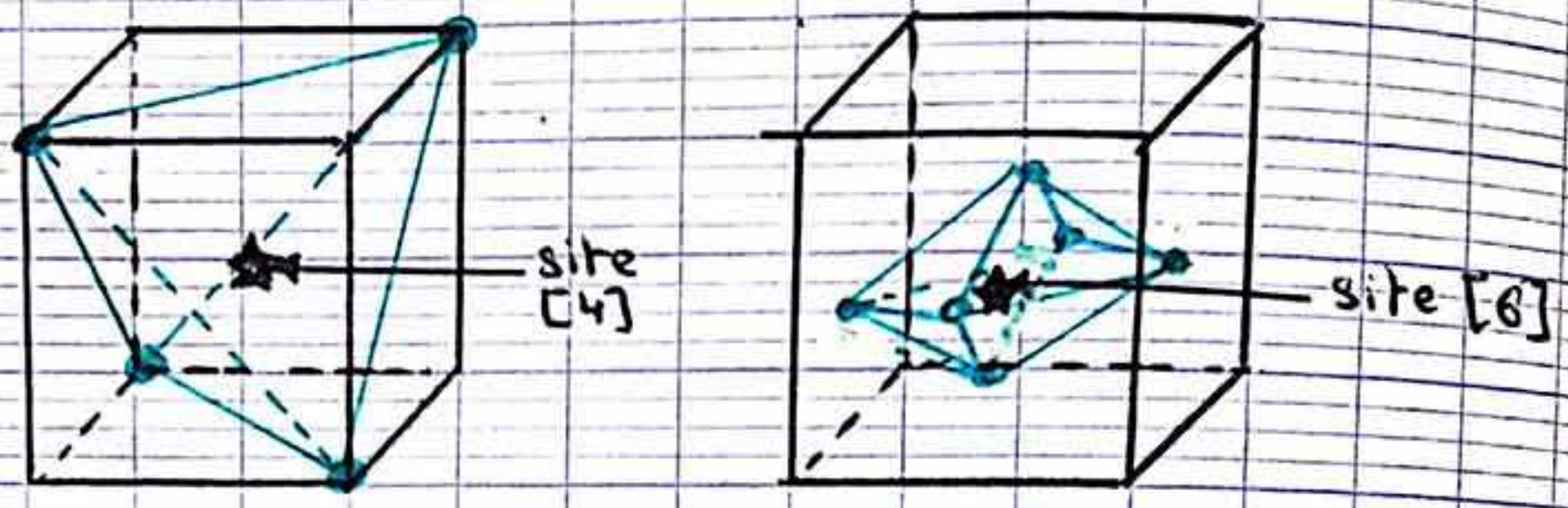


Sites interstitiels : Tétraédrique et Octaédrique.

On distingue principalement, deux types de sites interstitiels,

→ les sites tétraédriques délimités par 4 atomes

→ les sites octaédriques délimités par 6 atomes



Représentation en projection de la maille

→ des coordonnées réduites,

Les positions de tous les atomes de la maille de coordonnées (XYZ) sont représentées par les coordonnées réduites (xyz) définie par

$$x = X/a \; ; \; y = Y/b \; ; \; z = Z/c$$

Vu la périodicité, il est possible de ramener tout point M(XYZ) en un point identique à celui contenu dans la maille d'origine à l'aide de translations de réseau, la convention suivante est alors adoptée,

$$0 \leq x < 1 \; ; \; 0 \leq y < 1 \; ; \; 0 \leq z < 1$$

des coordonnées des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont :

$$(XYZ) = (000)(a00)(0b0)(00c)$$
$$= (ab0)(a0c)(0bc)(abc)$$
$$(X/a\ Y/b\ Z/c) = (000)(100)(010)$$
$$(001)(110)(101)(011)(111).$$

des 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de

a selon x, b selon y et c selon z ; les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées du noeud (0,0,0)

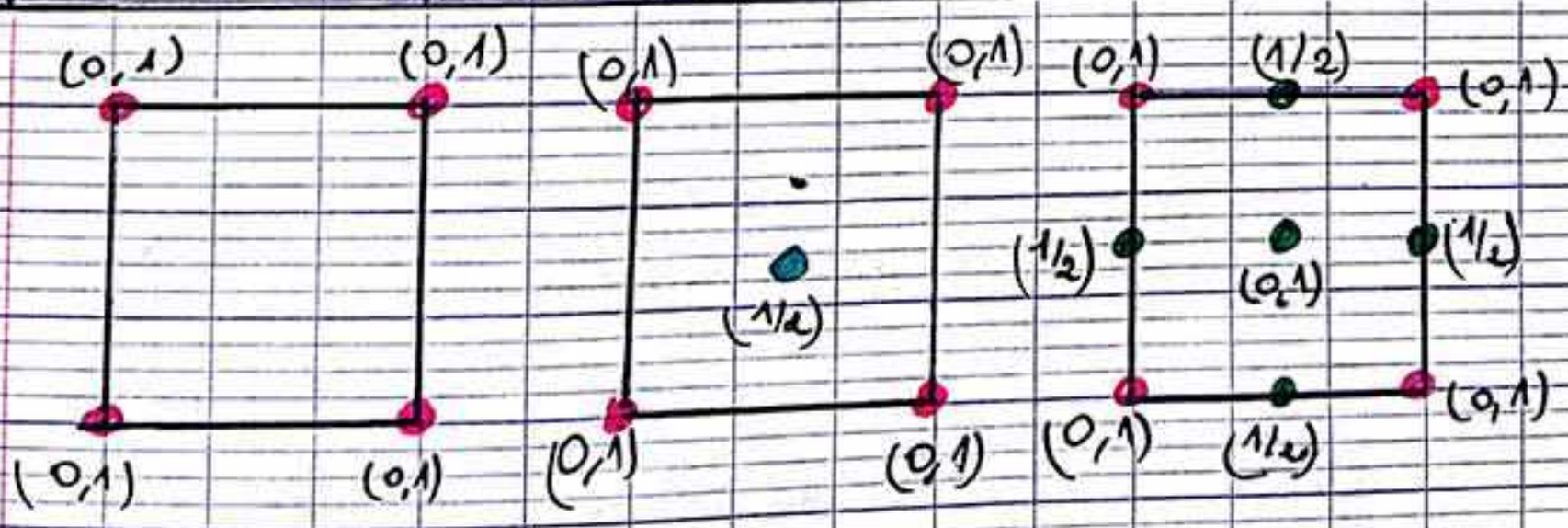
Comme le choix de l'origine est arbitraire, la coordonnée 1 est identique à 0.

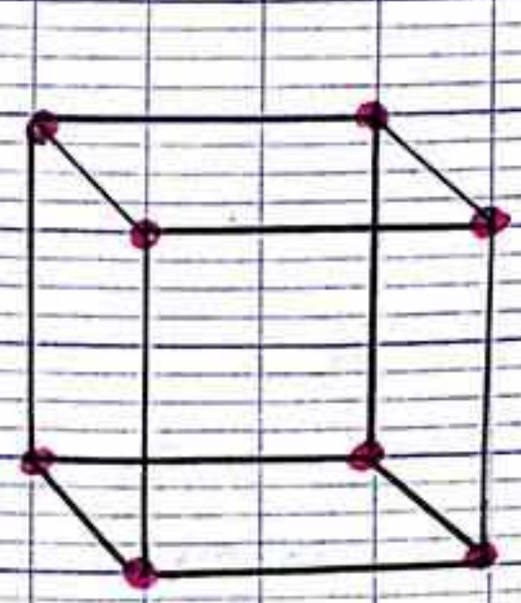
Deux représentations sont possibles.

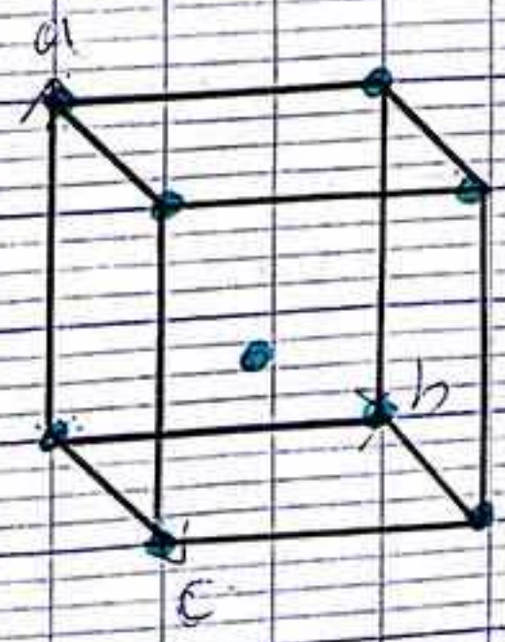
En perspective (dans l'espace) ou en projection (sur un plan), le passage de l'une à l'autre étant réciproque.

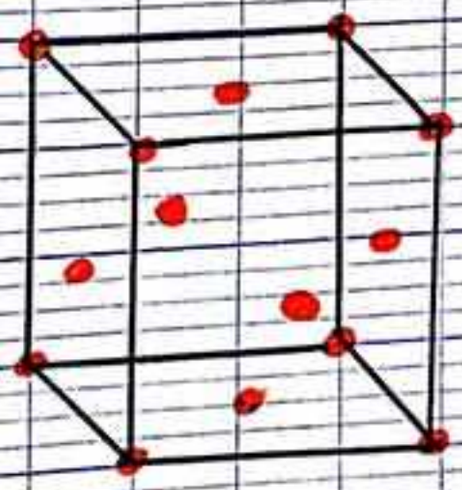
On peut représenter la maille en projection sur le plan oxy, en indiquant la coordonnée z des atomes et des ions.

mode	P	I	C	F
Coordonnées réduites	(0,0,0)	(0,0,0) ; (1/2 ; 1/2 ; 1/2)	(0,0,0) (1/2, 1/2, 0)	(0,0,0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)
Nombre de motif	1	2	2	4









Solides cristallins:

On distingue quatre types de solide cristallin.

- Solides ioniques
- Solides métalliques.
- Solides covalents.
- Solides moléculaires.

Les solides sont régies par deux critères fondamentaux: Taille des ions et neutralité électrique du cristal.

Ces deux critères sont formulés par des grandeurs suivantes, coordinance, compacité, multiplicité, rapport R_{cation} / R_{anion}

La multiplicité:

La multiplicité n (ou z) d'une maille est le nombre de motifs appartenant à cette maille.

La coordinance.

La coordinence d'une particule donnée, est le nombre de particules les plus proches.

Pour un ion, c'est les plus proches de signe opposé.

La compacité.

Si on assimile les particules à des sphères de même r la compacité C peut être calculée par la relation:

$$C = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{Volume de la maille}} \qquad C = \frac{n \times VP}{Vm} = \frac{n \frac{4\pi}{3} r^3}{a^3}$$

Rapport Rcation /Ranion.

Ce rapport fixe la coordinence théorique des ions.

Ce rapport est inférieur à 1.

Masse volumique φ.

$$\varphi = \frac{n * M}{N \times Vm}$$

n: nb de motifs par maille

M: masse molaire du motif

N: nombre d'Avogadro.

Vm: Volume de la maille

Solides ioniques.

Un solide ionique est un solide composés d'ions. Cation (C) et Anion (A).

Composés ioniques CA
Composés ioniques CA_2
$\Rightarrow$ { Structure cubique. / Structure hexagonale.

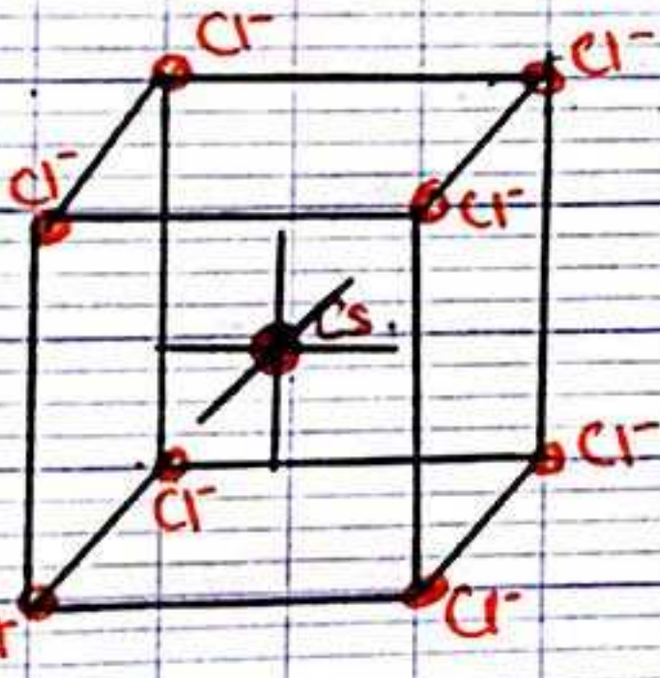
Composés ioniques CA

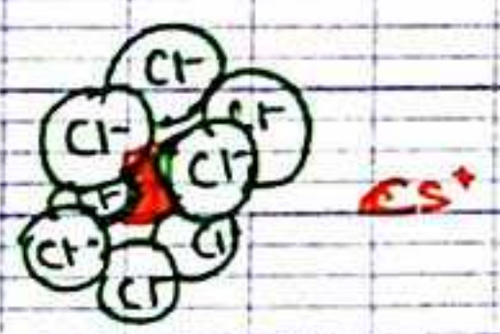
A - CRPorure de Césium CsCl :

Réseau cristallin cubique simple,
Anion Cl^- au sommets du cube
Cation Cs^+ au centre du cube

Cl^- : Un Cl^- est en commun à 8 mailles : $8 \times 1/8 = 1$ Cl^- par maille.

Cs^+ : Un cation Cs^+ au centre de la maille : 1 Cs^+ par maille, d'où 1 CsCl / maille, le nb de motif n=1





b - Coordinence :

Chaque Cl^- est entouré de 8 Cs^+, et chaque Cs^+ est entouré de 8 Cl^-

La coordinence 8 - 8

c - Compacité :

$V_{maille} = a^3$

$V_{atomes} = 4/3\ \pi R^{+3} + 4/3\ \pi R^{-3}$

R^+ : rayon du cation et R^- rayon de l'anion

Paramètre de la maille :

✓ $AB = a$ $\quad AC = a\sqrt{2}$ $\quad AD = a\sqrt{3}$

✓ $AD = 2d$ avec $d = (R^+ + R^-)$ $\Rightarrow a = \frac{2d}{\sqrt{3}}$

d- Condition de stabilité géométrique :

Dans un cristal ionique,

- 2 ions de même charge ne se touchent pas
- 2 ions de signe opposé les plus proches se touchent.

Deux ions de signe opposé les plus proches se touchent $a\sqrt{3} = 2.(R^+ + R^-)$

Deux ions de même signe les plus proches ne se touchent pas $a \geq 2R^-$

D'où $\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,73$

avec $\frac{R^+}{R^-} < 1$.

B- Chlorure de Sodium NaCl.

Les ions forment CFC

Cl^- occupent les sommets et les centres des faces

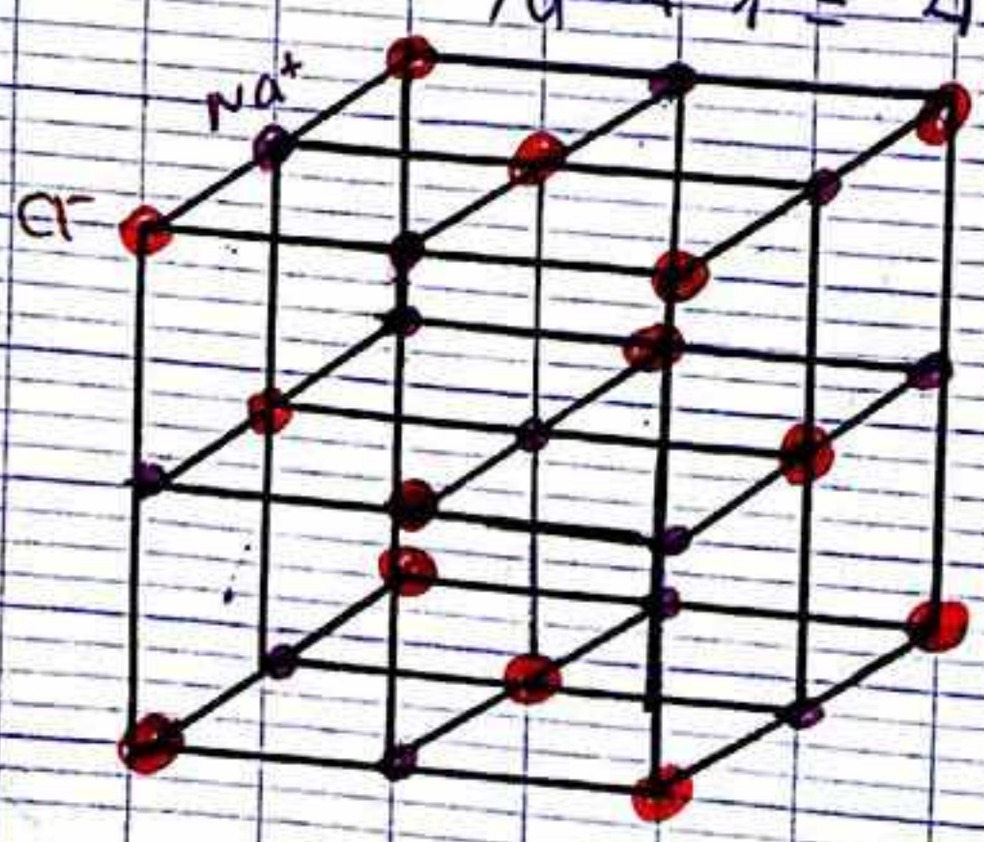
Na^+ occupent les milieux des arêtes et le centre du cube.

a) Nombre de motif (par maille).

Cl^- : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

Na^+ : $12 \times 1/4 + 1 = 4$

$\Rightarrow$ 4 NaCl / maille.



b - coordinence.

Chaque Cl^- est entouré de 6 Na^+, et chaque Na^+ est entouré de 6 Cl^-. des ions Na^+ et Cl^- occupent les sites octaédriques.

la coordinence 6 - 6.

c - Compacité.

C = volume occupé par les sphères / volume de la maille.

$$C = (Z^*(4/3)\pi(R^{+3} + R^{-3} / V_{maille})$$

$Z = 4$

$V_{maille} = a^3$

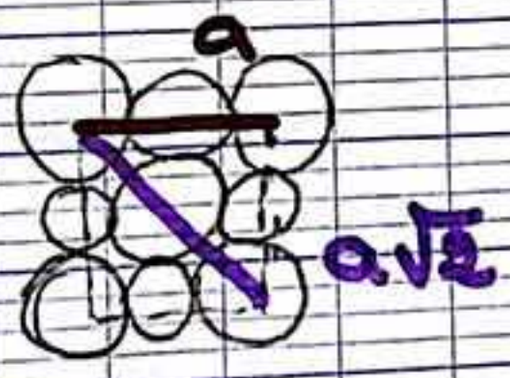
d - condition de stabilité géométrique:

D'après la projection sur le plan oxy

$$2R^+ + 2R^- = a \quad (1)$$

$$4R^- \leq a\sqrt{2} \quad (2)$$

(1) et (2) $\Rightarrow \frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,41$



N.B:

la limite supérieur est imposé par l'existence de la structure CsCl

$0,732 \geq R^+/R^-$ (NaCl) $\geq 0,414$

e - Masse volumique

$$\varphi = Z^* M / N^* V_{maille}$$

Z = 4 ; M = masse molaire NaCl

N : nombre d'avogadro et $V_{maille} = a^3$

c - Structure de Zinc (Structure blende)

ZnS se cristalliser dans deux types de structures:
Structure Blende et Structure Wurtzite

→ Structure Blende:

La maille est cubique

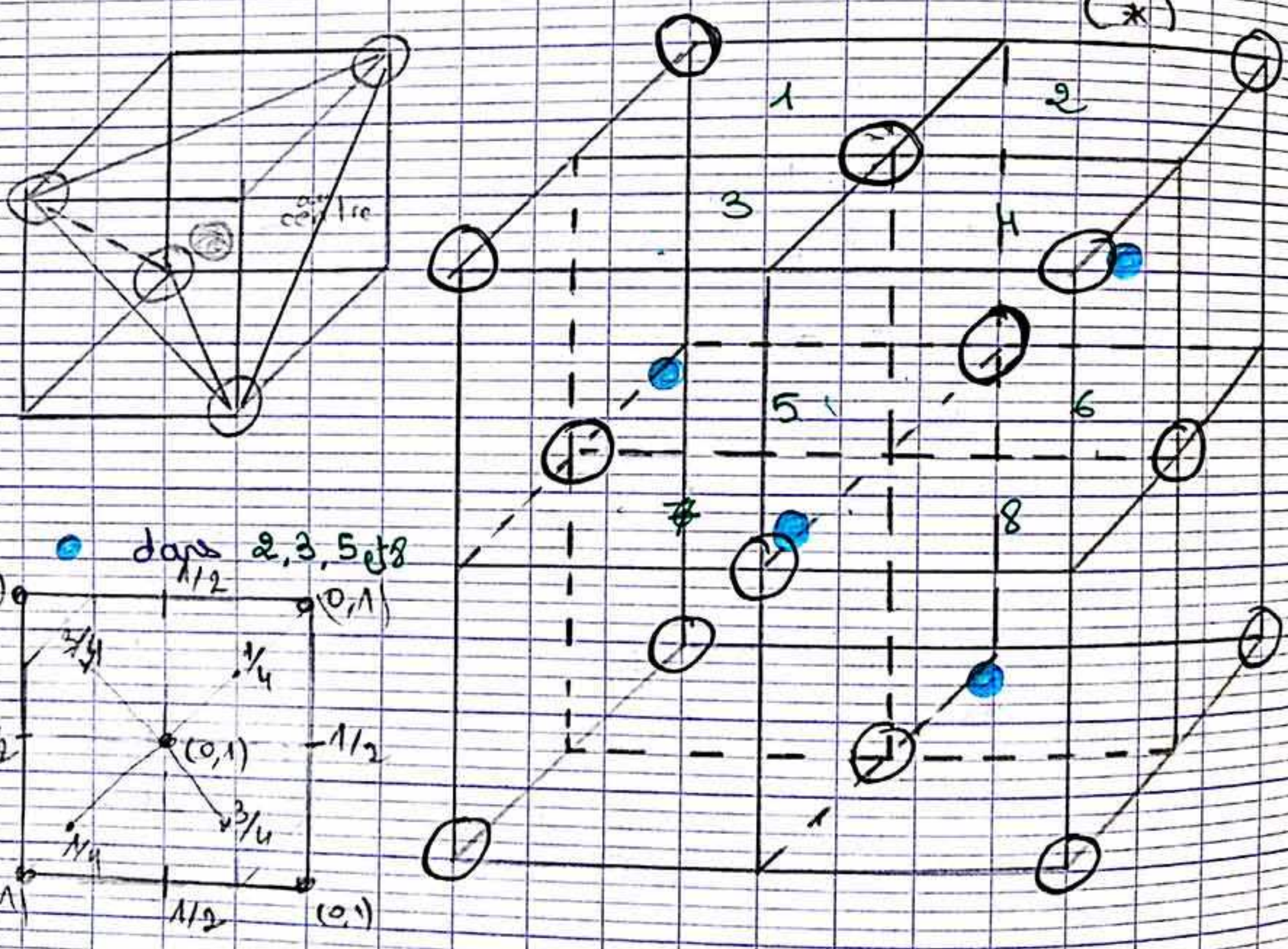
S^{2-} constituent un réseau CFC

Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.
(centres des petits cubes d'arrête a/2)

a - Nombre de motif (par maille)

S^{2-}, Réseau CFC, donc $4 S^{2-}$

Zn^{2+}: 4 atomes à l'intérieur → 4 ZnS / maille



b - coordinence,

Zn^{2+} est entouré de $4 S^{2-}$ qui forment un tétraèdre,

S^{2-} est entouré de $4 Zn^{2+}$ ⇒ la coordinence 4-4

c - Condition de stabilité géométrique.

Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arrête a/2.

① Donc : $R^+ + R^- = (a\sqrt{3})/4$ (1)

Les ions S^{2-} ne doivent pas se toucher, donc.

$2R^- < (a\sqrt{2})/2$ (2) d'où $R^+/R^- \geq 0,225$.

Le domaine de stabilité de ZnS est limité par celui de NaCl d'où $0,414 \geq R^+/R^- \geq 0,225$

C'est la condition théorique pour une cristallisation dans la structure ZnS type Blende

Rapport R^+/R^- :

0,225 — ZnS blend — 0,144 — NaCl — 0,732 — CsCl →

→ Composés ioniques CA_2 :

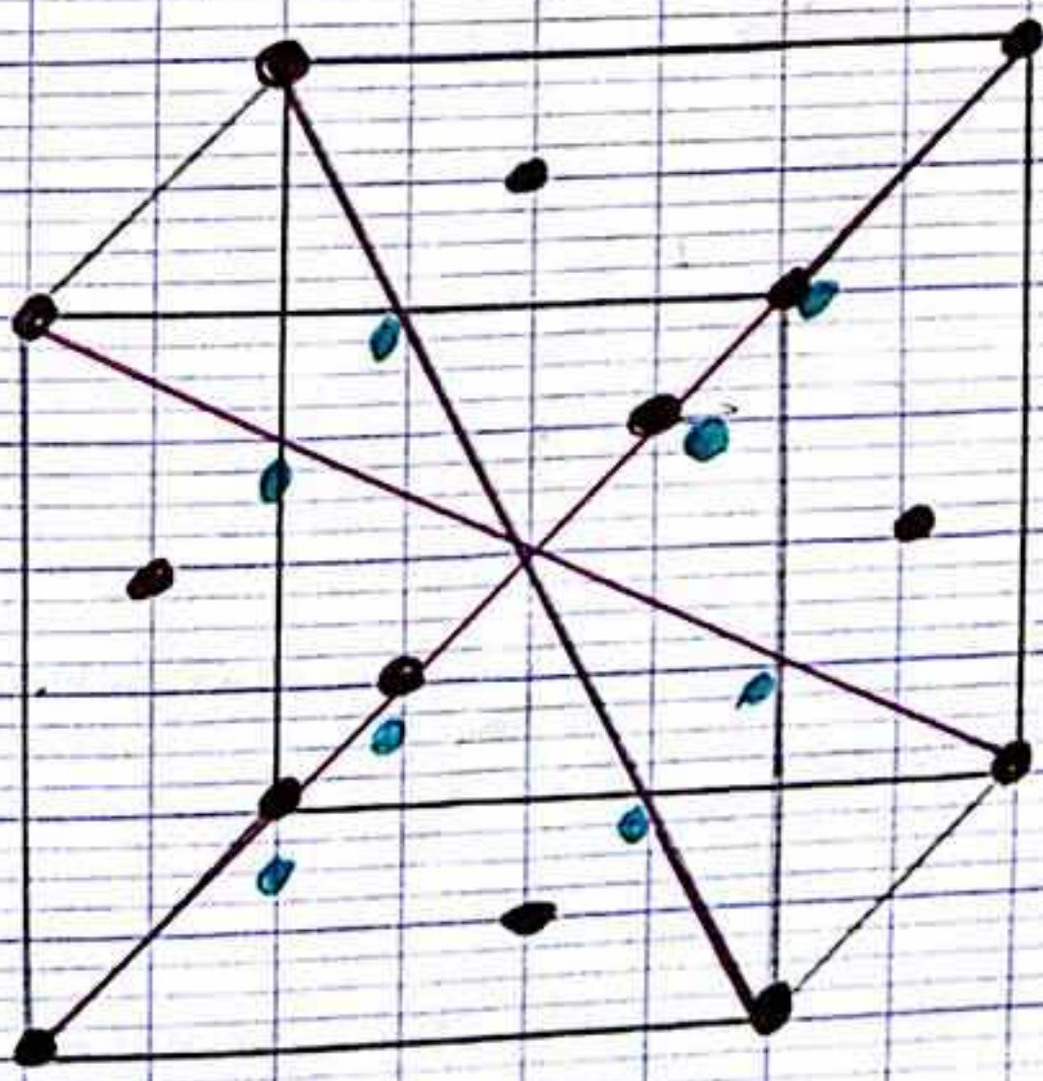
A - Structure de type Fluorine (CaF_2).

La maille est cubique, elle est décrite de deux façons :

1 - Ca^{2+} à l'origine :

Ca^{2+} constituent un réseau CFC

F occupent les 8 sites tétraédriques.

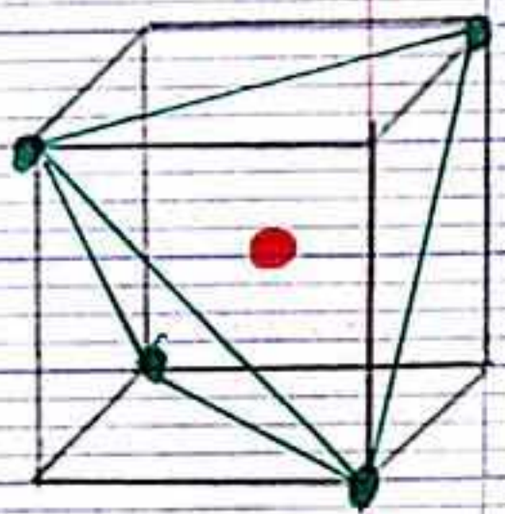


2 - F - à l'origine:

F. constituent un réseau CFC, occupe les milieux des arrêtes et le centre du cube (Réseau cubique simple d'arrête a/2)

Ca^{2+}, occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arrête a/2 en quinconce (qui paraît d'autre) (schéma comme (*) + des atomes ● aumilieu des arrêtes

au centre de chaque cube y'a Ca^{2+}.

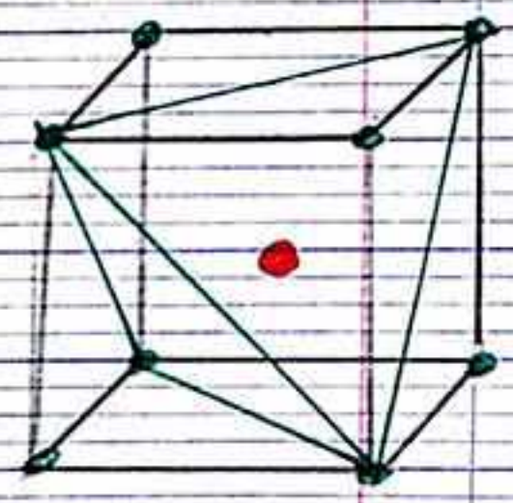


a) Nombre de motif (par maille):

b) Ca^{2+} : réseau CFC ⇒ 4 motifs par maille

F : centre des petits cubes d'arrête a/2:

8 F- par maille ⇒ 4 CaF_2 par maille



b) Coordinence:

F occupent les sites + étraédriques, donc de coordinence 4.

Ca^{2+} sont entourés de 8 F^-

donc de coordinence 8

La coordinence de CaF_2 est 8 - 4.

3 - Condition de stabilité géométrique,

Le contact anion - cation se réalise le long du cube d'arrête a/2 :

$$R^+ + R^- = (a\sqrt{3}) / 4$$

Les ions F^- ne doivent pas se toucher, donc

$$2R^- \leqslant a/2$$

$$0,73 \leqslant R^+/R^- \leqslant 1$$

On retrouve les limites de stabilité de la structure CsCl de coordinence 8-8.

B - Structure antifluorine.

La structure antifluorine correspond à des solides de types C_2A : elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations.

Exemple. Na_2O.

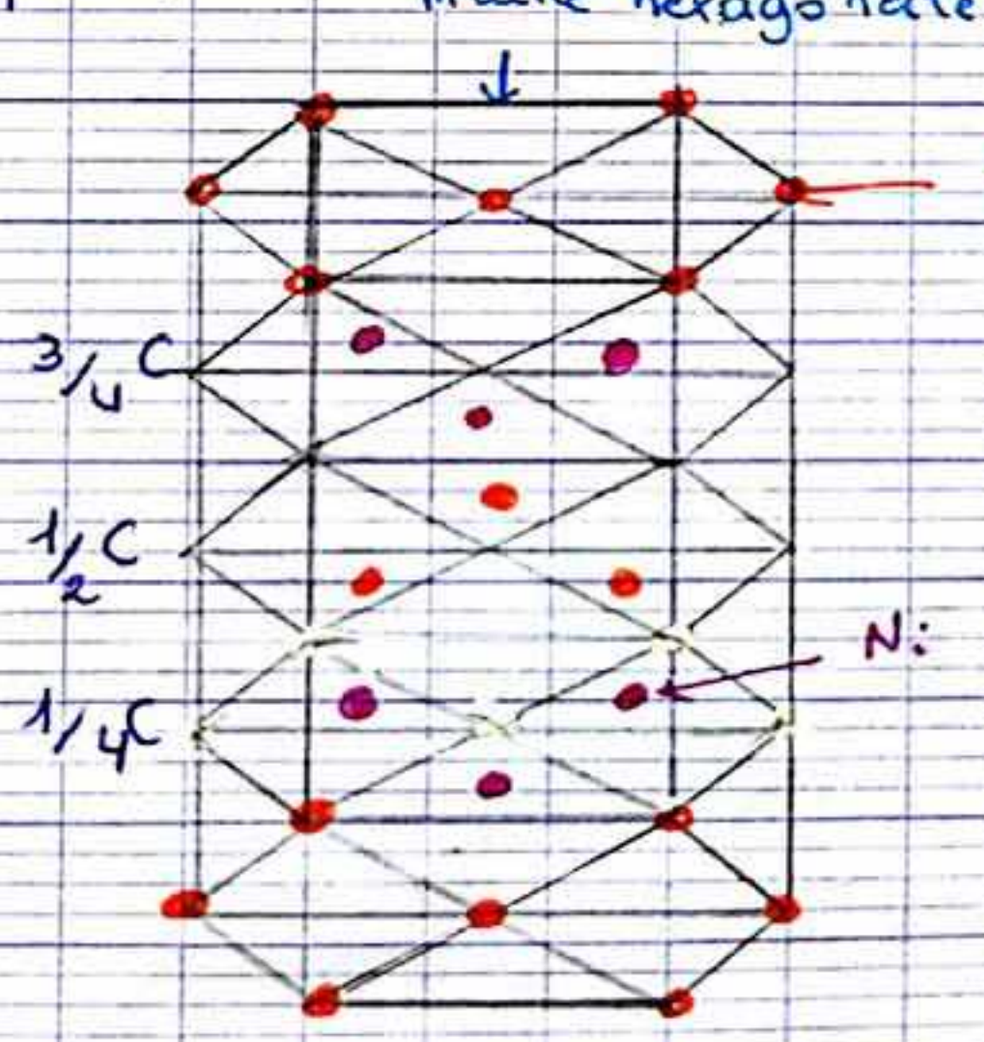
(Na^+, au centre des cubes / O_2^- aux sommets + centres des faces)

Structure hexagonale.

→ Composés ioniques CA_2

A - Structure type $NiAs$:

c'est un réseau HC d'As et Ni occupent les sites octaédriques.



a) Nombre de motif (par maille).

As : $12 * 1/6$ (sommets) + $2 * 1/2$ (centres des bases) + 3 (plan c/2) = 6

Ni : tous les sites octaédriques = 6

Il y a 6 motifs Ni As par maille

b) Coordinence.

de Nickel occupe les sites octaédrique et [Ni] = 6

d'Arsenic constitue le sommet d'un prisme

à base triangulaire d'As : [As] = 6

La coordinence 6 - 6.

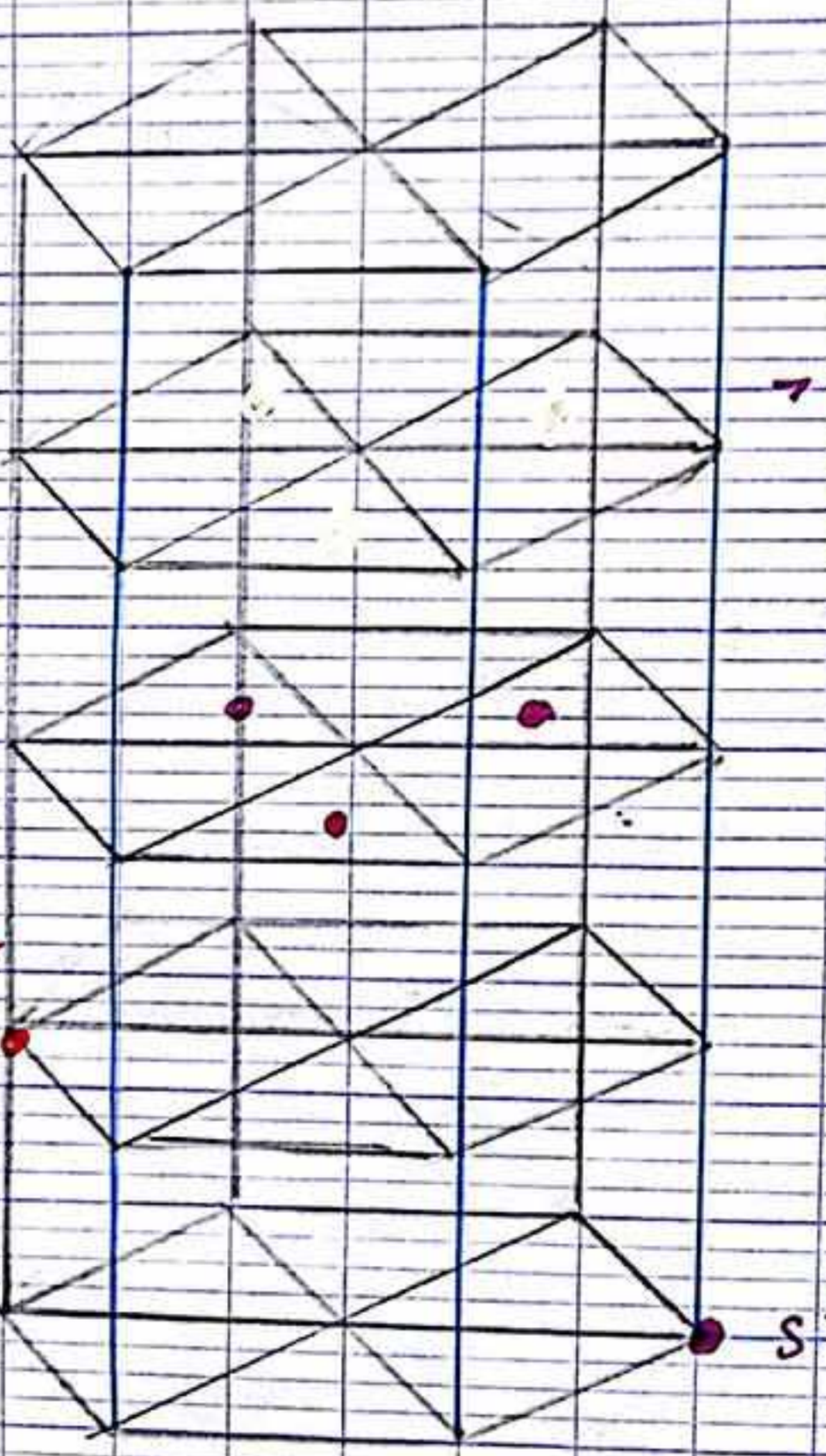
Structure hexagonale,

→ composés ioniques CA.

B - Structure ZnS Wurtzite.

La maille est hexagonale: les ions S^{2-} et Zn^{2+} constituent un réseau H. C

La maille ZnS est le résultat de l'interpénétration des deux réseaux sur l'axe c. L'interpénétration se fait au 3/8 sur l'axe c.



a) Nombre de motif (par maille)

Nous avons $6\,S^{2-}$ par maille

Et $6\,Zn^{2+}$ par maille : $6 * 1/3 + 1 + 3 = 6$.

Il y'a donc 6 motifs par maille

b/ la coordinence.

Les ions sont de coordinence 4. La

structure wurtzite est de coordinence 4-4.
da coordinence 4-4.

Solides métalliques.

- Les métaux sont caractérisés par.
  - Grande conductivité électrique et thermique
  - Dureté
  - Pouvoir réflecteur élevé

- La structure d'un solide métallique est décrite comme un réseau de cations maintenus ensemble dans un bain d'électrons de valence.
- Les métaux cristallisent dans 3 systèmes cristallins :
  - Hexagonale compact
  - Cubique à faces centrées.
  - Cubique centré.

→ Structure hexagonale compact.

a) Nombre de motif (par maille)

12 * 1/6 (sommets) + 2 * 1/2 (centres des bases) + 3 (plan c/2) = 6.

Il y a 6 motifs par maille.

b) Coordinence,

Chaque atomes à 12 voisins [M] = 12.

c) Compacité,

Compacité C = volume occupé par les sphères / volume de la maille.

C = (Z * (4/3) π R³ n / V maille)

Z = 6 : nombre de motif par maille

V maille = 3 * a² c (√3/2).

→ Structure CFC,

a) Nombre de motifs (par maille)

$8 * 1/8$ (sommets) + $6 * 1/2$ (centre des bases) = 4

Il y a 4 motifs par maille

b) coordinence

Chaque atomes à 12 voisins [M] = 12

→ Structure CC,

a) Nombre de motif (par maille)

$8 * 1/8$ (sommets) + 1 (centres du cube) = 2

Il y a 2 motifs par maille.

b) coordinence.

Chaque atomes à 8 voisins [M] = 8.

Solide covalents / atomiques.

Les composants d'un solide covalent sont des atomes, non métalliques, et les liaisons qui assurent la cohésion sont covalentes

En général, les cristaux covalents sont constitués par des atomes de même type.

→ Structure du carbone diamant, cd

la maille est cubique, les atomes du carbone forment un réseau cubique à faces centrées, auquel se rajoute la moitié des sites tétraédriques

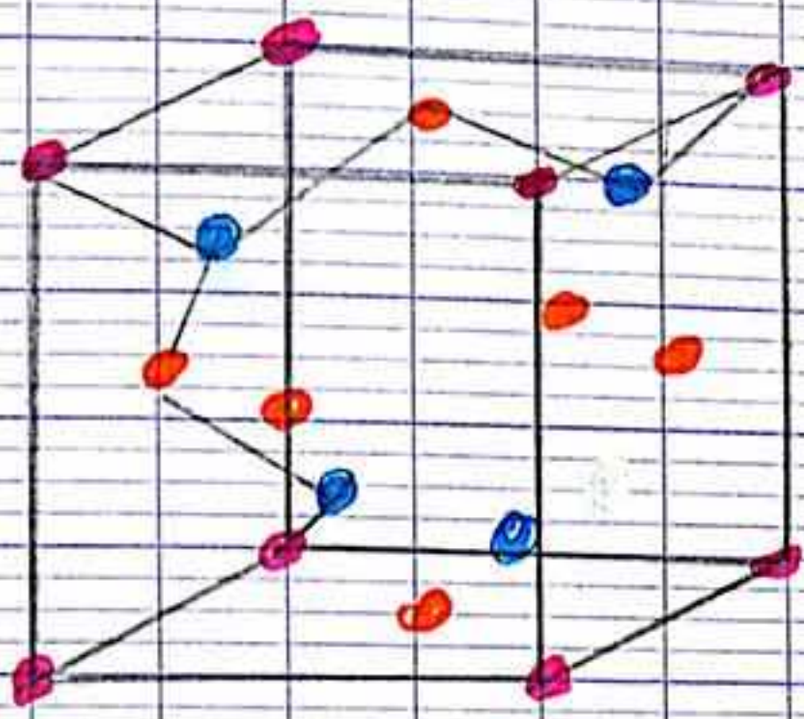
a) Nombre de motifs (par maille)

$8 * 1/8$ (sommets) + $6 * 1/2$ (centres des bases) + 4 (centre des petits cubes) = 8

Il y a 8 motifs par maille.

b) coordinence:

Chaque atomes à 4 voisins [cd] = 4



c) Compacité,

Les atomes de carbones se positionnent tangentiellement le long de la grande diagonale.

$dc - c = a\sqrt{3}/4 = 2*r$

$$C = \frac{8 * 4/3 * \pi * r^3}{a^3} = \frac{8 * 4/3 * \pi * (a\sqrt{3}/8)^3}{a^3} = 0,34$$

→ Structure du carbone graphite, Cg

La maille est hexagonale, le réseau est formé par des feuillets d'atomes de carbone hybridé sp^2, les paramètres de la maille sont.

$a = b = 1,41$ A, la hauteur $c = 6,70$ A

des feuillets sont distants de $c/2 = 3,35$ A

a) Nombre de motif (par maille)